JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND EINUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND EINUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

39212

BAND 43.

LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des dreiundvierzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(27. December 1890.)

Seite

Calorimetrische Untersuchungen von Stohmann.

23. Abhandlung: F. Stohmann u. Cl. Kleber: Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe (erste Mittheilung) 1

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXIII. Fr. Gäss: Ueber Nitro- und Amidoderivate des β-Naphtoläthyläthers 22

LXXIV. K. Elbs: Quantitative Untersuchung von Reductionsprocessen 39

LXXV. Ad. Claus u. O. Philipson: Ueber Halogenderivate des β-Naphtylamins 47

Arbeiten aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden, mitgetheilt von Prof. R. Schmitt.

III. H. Hähle: Ueber m-Nitro-p-Amidophenol und einige seiner Derivate 62

Untersuchungen aus dem Laboratorium von Prof. Nencki in Bern.

I. C. Haaf: Zur Kenntniss der Guanamine 75

II. A. Goldzweig und A. Kaiser: Ueber einige Oxyketone aus Fettsäuren und Phenolen 86

J. Heintze: Ein Beitrag zur Geschichte des Ultramarins . 98

F. Kehrmann: Bemerkungen zu der Abhandlung von J. U. Nef: „Ueber die Constitution des Benzochinons“ . . 106

Karl Heumann: Zur Indigodarstellung mittelst Phenylglycin 111

R. W. Bauer: Ueber eine aus Pflaumenpektin entstehende Zuckerart 112

Drittes Heft.

(14. Januar 1891.)

Seite

Untersuchungen aus dem Laboratorium von Prof. Nencki in Bern.

III. H. Frei u. M. Horowitz: Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Carbonsäuren 113

A. Eiloart: Bemerkungen über die relative Drehung einfach gebundener Kohlenstoffatome 124

F. Lafar: Beiträge zur Kenntniss des Cochenille-Carmins I. 130

Al. Classen: Herrn R. Schneider zur Antwort 133

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXVI. Ad. Claus: Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat (Fortsetzung) 138

LXXVII. Ad. Claus u. v. Dreden: Zur Kenntniss des Cetylalkohols 148

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

5. C. Stoehr: Synthetische Pyridinbasen der β-Reihe . 153

6. C. Stoehr: Ueber eine neue Classe von organischen Basen (vorläufige Mittheilung) 156

Viertes Heft.

(3. Februar 1891.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXVIII. Ad. Claus u. O. Pfeifer: Ueber Isonitro-Stearinsäure 161

LXXIX. C. Willgerodt u. Fr. Schulz: Ueber Pikryl- und α-Dinitrophenyl-α- und β-Naphtylhydrazine sowie einige Derivate derselben 177

LXXX. A. Edinger u. E. Bossung: Zur Kenntniss der Substitutionsprodukte des Isochinolins 190

LXXXI. Ad. Claus u. W. Scheulen: Zur Kenntniss der Bromnitrobenzoësäuren 200

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

7. Th. Curtius u. Radenhausen: Zur Kenntniss der Stickstoffwasserstoffsäure 207

Fünftes und sechstes Heft.

(5. März 1891.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

III. E. Knape: Ueber Formyl- und Oxalylderivate des Orthoamidobenzamids 209

Seite

Rob. E. Schmidt: Beiträge zur Kenntniss der Alizarinsulfosäuren und der Ueberführung der Anthrachinon-α- und β-Disulfosäure in Flavo- und Anthrapurpurin 232

Derselbe: Ueber neue Farbstoffe der Anthrachinonreihe . . 237

L. Gattermann: Ueber neue Farbstoffe der Anthrachinonreihe 246

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXXII. Ad. Claus u. C. Groneweg: Ueber die (4—5) Dichlorphtalsäure und einige Derivate des o-Xylols 252

F. Kehrmann: Ueber die Einwirkung von Alkalien und Aminen auf halogensubstituirte Chinone (IV. Abhandlung) 260

F. Kehrmann und J. Messinger: Ueber Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen und Saffraninen 268

M. Krüger: Ueber Betaïne von Pyridinbasen 271

L. Lederer: Zur Indigosynthese aus Anilidoessigsäure . . 303

Siebentes und achtes Heft.

(2. April 1891.)

Fr. Knapp: Weitere Beobachtungen über den „schwarzen Schwefel“ von Magnus 305

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXXIII. Ad. Claus: Ueber die Constitution des Benzols 321

LXXXIV. Ad. Claus u. E. Krause: Zur Kenntniss des Thymols 344

LXXXV. Ad. Claus: Ueber die Bildung von Alkylketonen aus Halogenderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe 355

M. Krüger: Ueber Betaïne von Pyridinbasen (Schluss) . . 364

W. Knebel: Ueber Abkömmlinge des Salols. (Mittheilung aus dem Laboratorium von E. v. Meyer.) 378

A. Michael u. P. C. Freer: Ueber die Addition vonNatriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren. Zweite Mittheilung 390

G. Gustavson: Ueber die Reactionsfähigkeit des Monochlortrimethylens und einiger verwandten Verbindungen . . 396

P. Jannasch und Mac Gregory: Ueber eine neue quantitative Trennung von Mangan und Zink 402

P. S. Burns: Zur Kenntniss des dimolekularen Cyanäthyls (Mittheilung aus dem Laboratorium von E. v. Meyer.) 405

Neuntes und zehntes Heft.

(17. April 1891.)

Seite

Å. G. Ekstrand: **Zur Kenntniss der Naphtoësäuren** (Schluss) 409

Uetersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

IV. E. Zacharias: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf substituirte o-Amidobenzoësäureäther 432

V. P. Thieme: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf nitrirte Oxybenzoësäureäther . 451

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXXVI. C. Willgerodt u. A. Böhm: Ueber Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- und Nitroazo-, resp. Nitronitroso-azo-p-chlorphenylhydrazin und deren Derivate . . 482

Elftes Heft.

(1. Mai 1891.)

Ad. Welter: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Monobromchinoline: Bromcarbostyrile und Dibromchinoline 497

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

LXXXVII. Ad. Claus u. H. Howitz: Ueber die Halogenalkylate des p-Oxychinolins und die aus ihnen durch Einwirkung von Alkalien entstehenden quaternären Ammoniumhydroxyde 505

LXXXVIII. Ad. Claus: Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat (Fortsetzung) 531

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

24. Abhandlung. F. Stohmann u. Cl. Kleber: Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe (zweite Mittheil.) 538

Zwölftes Heft.

(25. Mai 1891.)

A. Freund: Zur Kenntniss des Vogelbeersaftes und der Bildung der Sorbose. (Erste Mittheilung) 545

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXXIX. Ad. Claus: Ueber absolute Ortsbestimmungen durch Ueberführung von p-Dinitroverbindungen in Chinone 563

Untersuchungen über Alloisomerie.

I. A. Michael u. O. Schulthess: Zur Kenntniss der Halogenentziehung bei α-β-Halogensäureäthern . . . 587

Kleine Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.

6. L. Hartung: Zur Kenntniss des Hexamethylenamins 597

W. Vaubel: Ueber Acetonkali und Acetonnatron 599

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Dreiundzwanzigste Abhandlung.

Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe;

von

F. Stohmann und Cl. Kleber.

Erste Mittheilung.

In seiner Arbeit: „Ueber die physikalischen Eigenschaften des Benzols" kam Horstmann[1]) zu dem Schlusse, das Benzol stehe nach seinen physikalischen Eigenschaften in der Mitte zwischen den gesättigten und ungesättigten Verbindungen der Fettreihe, das Lichtbrechungsvermögen, die Dichte wiesen ihm seine Stellung bei den ungesättigten an, die Verbrennungswärme verhalte sich dagegen wie bei den gesättigten Verbindungen.

Zu der Zeit, als diese Arbeit geschrieben wurde, lagen nur Bestimmungen des Wärmewerthes der Anfangs- und Endglieder von Reihen unter einander zu vergleichender Verbindungen vor, während die Kenntniss des thermischen Verhaltens der Zwischenglieder fehlte. Durch die Ausfüllung dieser Lücke ist es uns gelungen, zu zeigen, dass dem Benzol und gewissen anderen Verbindungen mit ringförmig geschlossenen Kernen thermisch eine Stellung zukommt, durch welche diese Körper sich von allen anderen scharf unterscheiden. Es liessen sich unsere Beobachtungen ohne Zweifel zur Begründung dieser

[1]) Ber. 21, 2211.

oder jener Anschauung über die viel besprochene Frage nach der Constitution der ringförmig geschlossenen Kerne verwerthen, doch verzichten wir ausdrücklich darauf, gegenwärtig in die Discussion dieses Gegenstandes einzugehen, uns darauf beschränkend, thatsächliches Material zu erbringen.

Wir gingen bei unserer Untersuchung von der Terephtalsäure aus und haben zunächst deren Hydrirungsprodukte von Stufe zu Stufe weiter verfolgt. Ferner haben wir die Thiophensäure und deren Hydrirungsprodukt untersucht und behalten uns den Verfolg dieser Arbeit bei anderen Verbindungen mit ringförmig geschlossenen, sowie mit offenen Ketten vor.

Vor der weiteren Besprechung sei das Zahlenmaterial gegeben, auf welches die Untersuchung zu begründen ist.

Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$. 166.

Der Wärmewerth der Terephtalsäure ist nach unseren Untersuchungen (Abhandl. XVIII[1]) 770,9 Cal., der ihres Dimethyläthers (Abhandl. XX[2]) 1112,2 Cal. Zur weiteren Controlle wurde noch ein neues Präparat des Terephtalsäure-Dimethyläthers verbrannt.

Wärmewerth des Terephtalsäure-Dimethyläthers, $C_{10}H_{10}O_4$. 194.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
1,1074	2,5478	20,1	5733,6	1112,3	99,99
1,0149	2,3365	20,9	5734,9	1112,6	100,01
		Mittel	5734,3	1112,4	für const. Volum
				1112,7	für const. Druck.
		Bildungswärme		172,3.	

Die früheren Bestimmungen sind daher auf das vollkommenste bestätigt.

Δ1,4 Dihydroterephtalsäure und deren Dimethyläther.

Die Säure wurde genau nach dem von Baeyer[3]) angegebenen Verfahren dargestellt. Der aus dem Chlorid der rohen Säure dargestellte Methyläther wurde mehrfach aus Benzol

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 139. [2]) Das. S. 348.
[3]) Ann. Chem. 245, 142.

umkrystallisirt, wobei er in kurzen, dicken, bei 130° schmelzenden Prismen erhalten wurde. Der völlig reine Methyläther wurde durch Kochen mit concentrirtem wässrigen Kali zersetzt. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich die Säure, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, wenn der angewandte Methyläther völlig rein ist, in mikroskopischen Nadeln aus.

Wärmewerth der Δ 1,4 Dihydroterephtalsäure, $C_8H_8O_4$. 168.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	
1,0732	2,1425	15,5	4976,5	836,1	100,00	
0,9994	1,9943	17,0	4971,8	835,3	99,91	
1,1086	2,2163	18,3	4981,5	836,9	100,09	
		Mittel	4976,6	836,1	f. const. Vol. u. Druck.	
		Bildungswärme		191,9		

Wärmewerth des Δ 1,4 Dihydroterephtalsäure-Dimethyläthers, $C_{10}H_{12}O_4$. 196.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	
1,0688	2,5838	21,7	6023,4	1180,6	99,99	
1,0156	2,4547	20,7	6022,2	1180,4	99,97	
1,0408	2,5181	19,7	6029,6	1181,8	100,09	
1,0143	2,4500	18,8	6020,1	1179,9	99,93	
		Mittel	6023,8	1180,7	für const. Volum	
				1181,3	für const. Druck	
		Bildungswärme		172,7		

Δ 1,5 Dihydroterephtalsäure.

Bei der Darstellung wurde nach Baeyer's[1]) Angaben verfahren. Wir beabsichtigten, zunächst die Δ 2,5 Dihydroterephtalsäure darzustellen, indem Terephtalsäure unter den von Baeyer empfohlenen Vorsichtsmassregeln mit Natriumamalgam behandelt wurde. Es gelang uns jedoch nicht, wahrscheinlich weil wir bei hoher Sommertemperatur arbeiteten, die fumaroide Form der Δ 2,5 Dihydrosäure in reiner Form zu erhalten. Die von der ausgeschiedenen Säure abfiltrirte Flüssigkeit, worin die maleïnoide Form der Δ 2,5 Dihydrosäure enthalten war, wurde 2 Stunden lang im Wasserbade erwärmt,

[1]) Ann. Chem. **251**, 298.

wobei sich reichliche Mengen der Δ 1,5 Dihydrosäure in weissen Nädelchen ausschieden.

Wärmewerth der Δ 1,5 Dihydroterephtalsäure, $C_8H_8O_4$. 168.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
0,9607	1,9294	16,4	5003,7	840,6	99,75
0,9407	1,8965	16,5	5022,6	843,8	100,13
0,8905	1,7951	16,5	5021,1	843,5	100,09
		Mittel	5015,8	842,7	f. const. Vol. u. Drck.
		Bildungswärme		185,3	

Δ 1 Tetrahydroterephtalsäure und deren Methyläther.

Darstellung nach Baeyer.[1]) Die rohe Säure wurde in einer Probe durch Salzsäure und Methylalkohol, in einer anderen mittelst ihres, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhaltenen, Chlorides in den Methyläther verwandelt und dieser durch mehrfache Destillation im Vacuum von Paratoluylsäure-Methyläther befreit, bis jede Spur des dem letzteren eigenthümlichen fenchelähnlichen Geruches beseitigt war. Der Methyläther wurde dann noch mehrfach aus bei 60° siedendem Ligroïn umkrystallisirt. So erhalten, bildete der Methyläther lange, nadelförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 37° lag. Der von Baeyer angegebene Schmelzpunkt von 39° war nicht zu erreichen. Obgleich wir unser Material, in der Vermuthung noch vorhandener Verunreinigungen, mehrfach der fractionirten Destillation unterwarfen und dann immer von neuem aus Ligroïn krystallisiren liessen, so blieb der Schmelzpunkt der Krystalle, durch Einsenken des Thermometers in die erstarrende Substanz bestimmt, doch constant bei 37°.

Die Säure wurde aus dem reinen Methyläther auf gewöhnliche Weise abgeschieden und bildete mikroskopische, durchsichtige, prismatische Krystalle. Wurde die zu verbrennende Substanz der Säure zu einer compacten Pastille zusammengepresst, so zeigte sie die, auch bei anderen Stoffen beobachtete, Eigenthümlichkeit, bei der Verbrennung sehr stark zu russen. Dieser Uebelstand konnte aber leicht überwunden werden, indem die Masse zu ganz dünnen, scheibenförmigen Pastillen

[1]) Ann. Chem 245, 159.

von 0,1 Grm. Gewicht gepresst wurde und diese in der erforderlichen Anzahl, locker geschichtet, in den Apparat gebracht wurden. Durch diesen Kunstgriff gelingt es fast immer eine glatte Verbrennung zu erzielen.

Wärmewerth der Δ1 Tetrahydroterephtalsäure, $C_8H_{10}O_4$. 170.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	
1,0207	2,1278	17,6	5194,4	883,0	100,06	
1,1049	2,3022	16,9	5193,8	882,9	100,05	
0,9491	1,9756	17,3	5185,7	881,6	99,89	
		Mittel	5191,3	882,5		für const. Volum
				882,8		für const. Druck
		Bildungswärme		214,2		

Wärmewerth des Δ1 Tetrahydroterephtalsäure-Dimethyläthers $C_{10}H_{14}O_4$. 198.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	
0,9384	2,3344	18,7	6199,2	1227,4	100,12	
1,2641	3,1378	19,1	6190,5	1225,7	99,98	
1,1012	2,7339	20,7	6187,9	1225,2	99,94	
1,0604	2,6327	20,7	6187,4	1225,1	99,94	
		Mittel	6191,2	1225,9		für const. Volum
				1226,8		für const. Druck
		Bildungswärme		196,2		

Hexahydroterephtalsäuren.

Zum Ausgangspunkt der Darstellung der Hexahydrosäuren, bei welcher mit kleinen Modificationen nach Baeyer[1]) verfahren wurde, diente der Methyläther der Δ1 Tetrahydrosäure, von dem uns eine grössere Menge in chemisch reiner Form zur Verfügung stand. Derselbe wurde durch 15 Stunden langes Erhitzen mit Eisessig, welcher bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoffsäure gesättigt worden war, in das Hydrobromid der Tetrahydroterephtalsäure verwandelt. Der gesammte, theilweis krystallinische Röhreninhalt wurde mit Eisessig verdünnt und unter gelindem Erwärmen allmählich mit Zinkstaub versetzt, bis die anfangs schwache Wasserstoffentwicklung lebhaft wurde. Die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des Eisessigs auf dem Wasserbade

[1]) Ann. Chem. **245**, 169.

verdampft und der Rückstand mit siedendem Wasser behandelt. Aus der erkalteten wässrigen Lösung wurden die darin enthaltenen Säuren mit Aether ausgeschüttelt. Diese wurden dem Aether mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium entzogen. Mit letzterer Flüssigkeit wurde darauf der vorher mit heissem Wasser behandelte Rückstand des Zinkstaubes, welcher noch viel der schwer löslichen Säure enthält, ausgekocht und damit die Gesammtmenge der Säuren als Natriumsalze erhalten. Diese Lösung wurde, um einen Rest von niedriger hydrirten Verbindungen zu zerstören, in der Kälte bis zur dauernden Rothfärbung mit übermangansaurem Kalium versetzt, darauf mit schwefliger Säure entfärbt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Die noch unrein ausgeschiedene fumaroide Hexahydrosäure wurde durch Filtration von der Flüssigkeit, welche die grössere Menge der maleïnoiden Form der Säure enthält, getrennt und daraus letztere Säure durch Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde verdampft und der Rückstand mit der aus dem Natriumsalz abgeschiedenen, schwer löslichen Säure vereint, um dann beide Säuren durch Behandeln mit Chloroform, worin die fumaroide Säure unlöslich ist, zu trennen.

Nach dem Verdampfen der Chloroformlösung wurde die maleïnoide Hexahydroterephtalsäure zuerst aus Wasser umkrystallisirt und dabei in blättrigen Aggregaten erhalten. Zur weiteren Reinigung wurden diese aus heissem Benzol, worin sie schwer löslich sind, umkrystallisirt. Die aus Benzol krystallisirte Cis-Hexahydroterephtalsäure, oder die maleïnoïde Form der Säure bildet kleine Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 162° liegt.

Die bei der Behandlung mit Chloroform zurückgebliebene fumaroïde Säure wurde durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid, und dieses mit Methylalkohol in den Methyläther übergeführt. Der Aether wurde aus verdünntem Methylalkohol in langen, spiessigen, gestreiften, prismatischen Krystallen erhalten, und aus dem umkrystallisirten Dimethyläther wurde die fumaroïde Form der Hexahydroterephtalsäure, nach dem Kochen mit Alkali, durch Säure abgeschieden und aus heissem Wasser, wobei sie in kammförmig vereinten Blättchen erhalten wurde, umkrystallisirt.

Wärmewerth der fumaroïden Hexahydroterephtalsäure, $C_8H_{12}O_4$. 172.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
0,9217	1,9983	21,4	5397,0	928,3	99,94
0,9457	2,0513	18,0	5403,7	929,4	100,05
0,9234	2,0023	18,2	5401,3	929,0	100,01
		Mittel	5400,6	928,9	für const. Volum
				929,5	für const. Druck
		Bildungswärme		236,5.	

Wärmewerth des fumaroïden Hexahydroterephtalsäure-Dimethyläthers, $C_{10}H_{16}O_4$. 200.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
0,9958	2,5432	20,5	6364,2	1272,8	100,01
0,9569	2,4430	19,6	6362,1	1272,4	99,98
1,0260	2,6207	21,1	6365,2	1273,0	100,03
		Mittel	6363,8	1272,7	für const. Volum
				1273,9	für const. Druck
		Bildungswärme		218,1	

Wärmewerth der maleïnoïden oder Cis-Hexahydroterephtalsäure, $C_8H_{12}O_4$. 172.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
1,1199	2,4252	18,5	5397,4	928,4	100,04
0,9884	2,1400	19,2	5393,4	927,7	99,97
		Mittel	5395,4	928,0	für const. Volum
				928,6	für const. Druck
		Bildungswärme		237,4	

Hexan, C_6H_{14}. 86.

Zur Darstellung des normalen Hexans wurde in normales Propyljodid vom Siedepunkt 102,5° zu feinem Draht gepresstes Natrium eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmte sich dabei stark, so dass gut gekühlt werden musste. Nach dem Aufhören der Reaction wurde von dem ausgeschiedenen Jodnatrium abdestillirt und das Destillat von Neuem mit Natrium behandelt. Dasselbe wurde wiederholt, bis schliesslich keine Neubildung von Jodnatrium mehr bemerkbar war. Zur Zerstörung von Resten nach unzersetzten Jodids wurde die Flüssigkeit mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und

Schwefelsäure durchgeschüttelt, wobei Jodabscheidung erfolgte. Die mit Wasser gewaschene Flüssigkeit wurde mit unterschwefligsaurem Natrium von freiem Jod befreit, nach dem Waschen mit Wasser über Natrium getrocknet und, unter Benutzung des Linnemann'schen Kugelaufsatzes, destillirt, wobei ein Destillat von constantem Siedepunkt 69,5° erhalten wurde.

Da die Verdampfungswärme des Hexans nicht bekannt ist, so konnten wir nicht ein Gemisch von Hexandampf und flüssigem Hexan zur Verbrennung bringen, sondern mussten Vorrichtungen ersinnen, durch welche es möglich wurde, die Dampfbildung thunlichst zu verhüten. Ob uns dies gänzlich gelungen ist, ist uns allerdings zweifelhaft. Jedenfalls ist aber der dadurch bewirkte Fehler ein verschwindend kleiner, wie aus unseren Verbrennungen des Benzols hervorgeht. Dort[1]) stellten wir absichtlich ein mit Benzoldampf gesättigtes Gasgemisch her und hatten dabei für die Dampfwärme des Benzols nur eine Correction von 8,7 cal. anzubringen. Uebertragen wir diese Verhältnisse auf die Verbrennung des Hexans, so kann der durch die in der Bombe erfolgte Dampfbildung verursachte Fehler die Grenze von 0,1 % des Wärmewerthes kaum erreicht haben. Wir richteten daher unser Hauptaugenmerk darauf, die Gewichtsbestimmung der zu verbrennenden Substanz genau ausführen zu können, und dies ist uns auf zwei verschiedene Weisen gelungen. In dem einen Falle bedienten wir uns eines Platinfläschchens mit weitem Halse, dessen Oeffnung, nach dem Einfüllen der Substanz, durch ein gewogenes Collodiumblättchen, das durch einen federnden Platindraht in seiner Lage gehalten wurde, verschlossen wurde. Das Gewicht des Collodiumblättchens betrug 0,0026 Grm., sein Wärmewerth wurde mit 2782 cal. pro Grm. in Rechnung gesetzt. In einem anderen Versuch wurde die Substanz in einem zweihalsigen Glaskügelchen gewogen, dessen weiterer Hals, vor dem Einbringen des Hexans, durch einen Tropfen geschmolzener Stearinsäure (0,0416 Grm. mit einem Wärmewerth von 9374,1 cal. pro Grm.) verschlossen war, worauf das Hexan mittelst eines Capillartrichters durch den capillaren Hals eingefüllt wurde. Bei der Verbrennung befand sich der durch die Stearinsäure

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 79.

verschlossene Hals des Fläschchens unmittelbar unter der zur Zündung dienenden Spirale, beim Abschmelzen derselben wurde die Stearinsäure momentan entflammt und übertrug die Verbrennung auf das Hexan. Bei dem ersten Versuch verlief die Verbrennung durchaus normal, bei dem zweiten hatte sich in der Bombe eine Spur von Kohlenstoff (0,0006 Grm.) abgeschieden, dessen Wärmewerth in Rechnung gestellt wurde.

Wärmewerth des Hexans.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	
0,7367	3,4025	31,2	11504,1	989,4	
0,7553	3,6371	408,0	11498,4	988,9	
		Mittel	11501,2	989,15	f. const. Volum
				991,2	f. const. Druck
		Bildungswärme		55,8.	

α-Thiophensäure.

Dargestellt, nach Ernst[1]), durch Oxydation von Propiothiënon mit übermangansaurem Kalium. Das Propiothiënon wurde, nach Krekeler[2]), durch Behandeln von Propionsäurechlorid und Thiophen mit Aluminiumchlorid, nach der von Peter[3]) für Acetothiënon angegebenen Weise, dargestellt. Der Siedepunkt unseres Präparates lag bei 226°. Zur Oxydation wurde das Propiothiënon in eine kalte Lösung von übermangansaurem Kalium eingetragen und schliesslich längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die angesäuerte Lösung wurde mit schwefligsaurem Natrium, zur Zersetzung des ausgeschiedenen Mangansuperoxydes, vermischt und mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Säure wurde zuerst im Vacuum destillirt, dann aus einer Mischung von Ligroïn und Benzol und schliesslich bis zum Constantwerden des Schmelzpunktes aus Chloroform umkrystallisirt. Die so gereinigte Säure bildete glänzende, farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 128,5° lag.

Die Verbrennung schwefelhaltiger Verbindungen verläuft in der Bombe ebenso leicht wie die aller übriger Körper und

[1]) Ber. **20**, 518. [2]) Das. **19**, 677. [3]) Das. **17**, 2643.

zwar wird dabei die Gesammtmenge des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt, sobald ein Ueberschuss von Wasser zugegen ist. Um diese vollständige Oxydation zu erreichen, ist jedoch ein gewisses Verhältniss zwischen Schwefelsäure und Wasser erforderlich. Als zweckmässig hat sich herausgestellt, immer 10 Ccm. Wasser in die Bombe zu bringen, man geht dann sicher, keine Spur von schwefliger Säure unter den Oxydationsprodukten zu haben.

Als Beleg für die Vollständigkeit der Verbrennung diene eine mit α-Thiophensäure ausgeführte Bestimmung:

1,0679 Grm. Substanz = 1,9196 Grm. $BaSO_4$ = 0,2638 Grm. S = 24,7%.
Berechnet 25,0%.

Bei der Berechnung der Resultate ist die bei der Mischung der Schwefelsäure mit dem Wasser frei werdende Wärme als Correction einzuführen. Wir benutzen dazu die von Thomsen[1]) gegebenen Formel:

$$\frac{m \,.\, 17860 \text{ cal.}}{m + 1{,}7983}.$$

Um ein für alle Mal ein Beispiel für die Correctionsrechnung zu geben:

1,0679 Grm. Thiophensäure = 0,8176 Grm. H_2SO_4 = 0,008342 Mol.
+ 0,3003 Grm. H_2O.

Letztere Menge von Wasser, welche beim Verbrennen gebildet wird, addirt sich zu dem in die Bombe gebrachten; ausserdem führen wir noch eine gewisse Menge von Wasser in dem mit Feuchtigkeit gesättigten Sauerstoff ein, von welchem sich ein bestimmter Antheil bei der Verdichtung auf 24 Atm. Druck condensirt. Da wir immer mit nahezu gleicher Substanzmenge arbeiten, und da der Sauerstoff mit nahezu gleicher Temperatur in die Bombe gelangt, so nehmen wir, um die Rechnungen zu vereinfachen, für die durch diese beiden Ursachen vermehrte Wassermenge eine constante, nur mit der Zusammensetzung der Substanz wechselnde Grösse, und zwar hier für die Thiophensäure 0,4 Grm., an. Mit dem direct zugesetzten Wasser haben wir daher 10,4 Grm. oder 0,577778 Mol.

[1]) Thermochem. Unters. 3, 34.

Das Verhältniss von Schwefelsäure und Wasser ist also:

$$\frac{0{,}577778}{0{,}008342} \text{ oder } 1:69.$$

Fügen wir diesen Werth in obige Gleichung ein, so erhalten wir:

$$\frac{69 \,.\, 17860}{69 + 1{,}7983} = 17406 \text{ cal.}$$

für jedes Molekül Schwefelsäure. Bei der Verbrennung der Substanzmenge ist 0,008342 Mol. Schwefelsäure gebildet. Es beträgt daher die Wärmetönung durch die Verdünnung der Schwefelsäure:

$$17406 \,.\, 0{,}008342 = 145 \text{ cal.}$$

Einfacher gestaltet sich die Rechnung unter Anwendung der folgenden Formel, worin a die Menge der Schwefelsäure und b die Menge des Wassers, beides in Grammen, bedeutet:

$$w = \frac{17860 \,.\, b}{98\,\frac{b}{a} + 32{,}37}.$$

Nach Anbringung dieser Correction erhalten wir die Verbrennungswärme der Thiophensäure nach der Gleichung:

$$C_5H_4SO_2 + 13O = 5CO_2 + H_2O + H_2SO_4.$$

Da es aber zweckentsprechender ist, statt der Schwefelsäure, als Endprodukt der Verbrennung organischer Körper Schwefeldioxyd anzunehmen, nach der Gleichung:

$$C_5H_4SO_2 + 12O = 5CO_2 + 2H_2O + SO_2,$$

so ist der Bildungswärme der Schwefelsäure Rechnung zu tragen. Wir benutzen dazu den von Berthelot gegebenen Werth:

$$SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4 + 54{,}4 \text{ Cal.}$$

und stellen diesen, selbstverständlich mit negativem Vorzeichen, beim Endresultate in Rechnung.

Die sonstigen Correctionen bleiben wie früher. Die Columne C der folgenden Zusammenstellung umfasst daher die Werthe für das zur Zündung dienende Eisen, für die Bildung der Salpetersäure und für die Verdünnungswärme der Schwefelsäure.

Wärmewerth der α-Thiophensäure $C_5H_4SO_2$ 128.

A	*B*	*C*	*D*	*E*
1,0679 [1])	2,2080	161,7	5038,3	644,9
1,0960	2,2763	165,5	5041,3	645,3
1,0299	2,1429	156,6	5049,7	646,4
0,9725	2,0194	148,9	5038,1	644,9
		Mittel	5041,9	645,4 für const. Volum
				646,3 für const. Druck.

Unter Anrechnung der Bildungswärme der Schwefelsäure gehen letztere Zahlen über in

591,0 Cal. für const. Volum
591,9 „ für const. Druck
85,4 „ Bildungswärme.

Tetrahydro-α-Thiophensäure.

Eine 10procentige Lösung von chemisch reiner α-Thiophensäure wurde, nach den Angaben von Ernst[2]), auf dem Wasserbade, unter öfterem Umschütteln, mit 4 procentigem Natriumamalgam reducirt. Der angesäuerten Lösung wurde die Säure mit Aether entzogen. Nach dem Verdunsten des Aethers verblieb die Tetrahydro-Thiophensäure als krystallinische Masse, welche aus Ligroïn mehrfach umkrystallisirt wurde und dann grosse, farblose, bei 51° schmelzende Prismen bildete.

Analyse der Tetrahydro-α-Thiophensäure:

0,2028 Grm. = 0,1096 Grm. H_2O + 0,3369 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	45,45	45,32
H	6,06	6,02

Wärmewerth der Tetrahydro-α-Thiophensäure, $C_5H_8SO_2$. 132.

A	*B*	*C*	*D*	*E*
1,0682	2,5016	158,4	5706,4	753,2
1,0383	2,4264	154,5	5693,4	751,5
1,0237	2,4015	152,6	5715,7	754,5
1,2366	2,8930	180,3	5702,7	752,8
		Mittel	5707,1	753,3 für const. Volum
				754,8 für const. Druck.

[1]) Bei dieser Bestimmung ist der Wasserwerth des Apparates zu 2510 Grm., bei den übrigen zu 2500 Grm. zu berechnen.

[2]) Ber. **20**, 518.

Unter Berücksichtigung der Bildungswärme der Schwefelsäure:

698,9 Cal. für const. Volum
700,4 „ für const. Druck
114,9 „ Bildungswärme.

Uebersicht.

		Wärmewerth Cal.	Bildungswärme Cal.
Terephtalsäure	$C_8H_6O_4$	770,9	188,1
Terephtalsäure-Dimethyl	$C_{10}H_{10}O_4$	1112,2	172,8
„ „ Neue Bestimmung	$C_{10}H_{10}O_4$	1112,7	172,3
Δ 1,4 Dihydroterephtalsäure	$C_8H_8O_4$	836,1	191,9
Δ 1,4 Dihydroterephtalsäure-Dimethyl	$C_{10}H_{12}O_4$	1181,3	172,7
Δ 1,5 Dihydroterephtalsäure	$C_8H_8O_4$	842,7	185,3
Δ 1 Tetrahydroterephtalsäure	$C_8H_{10}O_4$	882,8	214,2
Δ 1 Tetrahydroterephtalsäure-Dimethyl	$C_{10}H_{14}O_4$	1226,8	196,2
cis-Hexahydroterephtalsäure	$C_8H_{12}O_4$	928,6	237,4
fum. Hexahydroterephtalsäure	$C_8H_{12}O_4$	929,5	236,5
„ Hexahydroterephtalsäure-Dimethyl	$C_{10}H_{16}O_4$	1273,9	218,1
Normal-Hexan	C_6H_{14}	991,2	55,8
α-Thiophensäure	$C_5H_4SO_2$	591,9	85,4
Tetrahydro-α-Thiophensäure	$C_5H_8SO_2$	700,4	114,9

A. Hydrirung im Benzolkerne.

Erste Stufe.

Uebergang der Terephtalsäure zu den Dihydrosäuren.

Terephtalsäure	$C_8H_6O_4$	770,9 Cal.	65,2 Cal.
Δ 1,4 Dihydroterephtalsäure	$C_8H_8O_4$	836,1 Cal.	
Terephtalsäure-Dimethyl	$C_{10}H_{10}O_4$	1112,2 Cal.	69,1 Cal.
Δ 1,4 Dihydroterephtals.-Dimethyl	$C_{10}H_{12}O_4$	1181,3 Cal.	
Terephtalsäure	$C_8H_6O_4$	770,9 Cal.	71,8 Cal.
Δ 1,5 Dihydroterephtalsäure	$C_8H_8O_4$	842,7 Cal.	

Oder:

$C_8H_6O_4 + H_2 = \Delta$ 1,4 $C_8H_8O_4$ + 3,8 Cal.
$C_{10}H_{10}O_4 + H_2 = \Delta$ 1,4 $C_{10}H_{12}O_4$ − 0,1 Cal.
$C_8H_6O_4 + H_2 = \Delta$ 1,5 $C_8H_8O_4$ − 2,8 Cal.

Zweite Stufe.

Uebergang der Dihydrosäuren in Tetrahydrosäure.

Δ 1,4 Dihydroterephtalsäure	$C_8H_8O_4$	836,1 Cal.	46,7 Cal.
Δ 1 Tetrahydroterephtalsäure	$C_8H_{10}O_4$	882,8 Cal.	

Δ 1,4 Dihydroterephtals.-Dimethyl	$C_{10}H_{12}O_4$	1181,3 Cal.	45,5 Cal.
Δ 1 Tetrahydroterephtals.-Dimeth.	$C_{10}H_{14}O_4$	1226,8 Cal.	
Δ 1,5 Dihydroterephtalsäure . . .	$C_8H_8O_4$	842,7 Cal.	40,1 Cal.
Δ 1 Tetrahydroterephtalsäure . .	$C_8H_{10}O_4$	882,8 Cal.	

Oder:

Δ 1,4 $C_8H_8O_4$ + H_2 = Δ 1 $C_8H_{10}O_4$ + 22,3 Cal.
Δ 1,4 $C_{10}H_{12}O_4$ + H_2 = Δ 1 $C_{10}H_{14}O_4$ + 23,5 Cal.
Δ 1,5 $C_8H_8O_4$ + H_2 = Δ 1 $C_8H_{10}O_4$ + 28,9 Cal.

Dritte Stufe.

Uebergang der Tetrahydrosäure in Hexahydrosäuren.

Δ 1 Tetrahydroterephtalsäure . .	$C_8H_{10}O_4$	882,8 Cal.	45,8 Cal.
cis-Hexahydroterephtalsäure . .	$C_8H_{12}O_4$	928,6 Cal.	
Δ 1 Tetrahydroterephtalsäure . .	$C_8H_{10}O_4$	882,8 Cal.	46,7 Cal.
fum. Hexahydroterephtalsäure . .	$C_8H_{12}O_4$	929,5 Cal.	
Δ 1 Tetrahydroterephtals.-Dimethyl	$C_{10}H_{14}O_4$	1226,8 Cal.	47,1 Cal.
fum. Hexahydroterephtals.-Dimeth.	$C_{10}H_{16}O_4$	1273,9 Cal.	

Oder:

Δ 1 $C_8H_{10}O_4$ + H_2 = cis $C_8H_{12}O_4$ + 23,2 Cal.
Δ 1 $C_8H_{10}O_4$ + H_2 = fum. $C_8H_{12}O_4$ + 22,8 Cal.
Δ 1 $C_{10}H_{14}O_4$ + H_2 = fum. $C_{10}H_{16}O_4$ + 21,9 Cal.

Vierte Stufe.

Uebergang der Hexahydrosäuren zur Korksäure.

Um die Wärmetönung, welche mit der Sprengung des Benzolkernes und dem Uebergange zur aliphatischen Reihe verknüpft ist, genau feststellen zu können, müssten wir den Wärmewerth der Hexahydro-Orthophtalsäure kennen. Da dieser Werth noch nicht ermittelt ist, so setzen wir dafür den der Hexahydroterephtalsäure und können dieses unbedingt, da die stellungsisomeren Säuren in ihrem Wärmewerthe sich so nahe sind, dass das Bild der zu gebenden Reaction durch die geringe Verschiedenheit, welche vorhanden ist, auf keine Weise verschleiert werden kann.

cis-Hexahydroterephtalsäure . .	$C_8H_{12}O_4$	928,6 Cal.	57,0 Cal.
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	985,6 Cal.	
fum. Hexahydroterephtalsäure . .	$C_8H_{12}O_4$	929,5 Cal.	56,1 Cal.
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	985,6 Cal.	

Oder:

cis	$C_8H_{12}O_4 + H_2 = C_8H_{14}O_4$	12,0 Cal.
fum.	$C_8H_{12}O_4 + H_2 = C_8H_{14}O_4$	12,9 Cal.

Fünfte Stufe.

Uebergang der Säuren der Oxalsäurereihe zu denen der Essigsäurereihe.

Durch weitere Einführung von zwei Wasserstoffatomen in die offene Kette, welche wir in der Korksäure haben, lässt sich die Kette sprengen und je nach dem Orte, an welchem die Sprengung vorgenommen wird, gehen daraus Moleküle verschiedener Säuren hervor, z. B. 2 Mol. Buttersäure, oder 1 Mol. Capronsäure + 1 Mol. Essigsäure, und auf gleiche Weise verhalten sich alle übrigen hierher gehörenden Verbindungen. Die dabei stattfindende Wärmetönung ergiebt sich aus Folgendem:

Korksäure	$C_8H_{14}O_4$		985,6 Cal.	53,0 Cal.
2 Mol. Buttersäure [1])	$2C_4H_8O_2 = 2 . 519,3$		1038,6 Cal.	
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$		985,6 Cal.	53,0 Cal.
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	832,4	1038,6 Cal.	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	206,2		
Korksäure	$C_8H_4O_{14}$		985,6 Cal.	53,0 Cal.
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	675,9	1038,6 Cal.	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	362,7		
Azelainsäure	$C_9H_{16}O_4$		1141,3 Cal.	53,9 Cal.
Oenanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	989,0	1295,2 Cal.	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	206,2		
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$		1296,8 Cal	55,0 Cal.
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	1145,6	1351,8 Cal.	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	206,2		

[1]) Für die im festen Zustande anzunehmenden einbasischen Säuren sind hier um etwas gegen die früheren (Abh. XIX), dies. Journ. [2] **40**, 223, abweichende Zahlen eingesetzt. Wir sind zu dieser Abänderung auf Grund unserer neuen Bestimmungen des Wärmewerthes der höheren Glieder der Fettsäurereihe (Abh. XXII) dies. Journ. [2] **42**, 379, gelangt. Hiernach liegt zwischen fester Essigsäure mit 206,2 Cal. und Laurinsäure mit 1771,8 Cal. ein Intervall von $10 \times 156{,}56$ Cal. Diese Zahl ist als Interpolationszahl für die einzelnen Glieder der homologen Reihe benutzt.

Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$		668,9 Cal.	56,5 Cal.
2 Mol. Propionsäure .	$2C_3H_6O_2$	362,7 . 2	725,4 Cal.	
Bernsteinsäure . . .	$C_4H_6O_4$		356,8 Cal.	55,6 Cal.
2 Mol. Essigsäure . .	$2C_2H_4O_2$	206,2 . 2	412,4 Cal.	

Oder:

$$C_8H_{14}O_4 + H_2 = 2C_4H_8O_2 \quad + 16{,}0 \text{ Cal.}$$
$$C_8H_{14}O_4 + H_2 = C_6H_{12}O_2 + C_2H_4O_2 \quad + 16{,}0 \text{ Cal.}$$
$$C_8H_{14}O_4 + H_2 = C_5H_{10}O_2 + C_3H_6O_2 \quad + 16{,}0 \text{ Cal.}$$
$$C_9H_{16}O_4 + H_2 = C_7H_{14}O_2 + C_2H_4O_2 \quad + 15{,}1 \text{ Cal.}$$
$$C_{10}H_{18}O_4 + H_2 = C_8H_{16}O_2 + C_2H_4O_2 \quad + 14{,}0 \text{ Cal.}$$
$$C_6H_{10}O_4 + H_2 = 2C_3H_6O_2 \quad + 12{,}5 \text{ Cal.}$$
$$C_4H_6O_4 + H_2 = 2C_2H_4O_2 \quad + 13{,}4 \text{ Cal.}$$

Ueberblickt man die thermischen Vorgänge, welche sich in den fünf Stufen der Hydrirung vollziehen, so ergiebt sich, dass drei scharf von einander verschiedene Reactionen vorliegen.

1. Beim Uebergang der Terephtalsäure zu den Dihydrosäuren, oder bei der ersten Addition von H_2, wird die Gesammtenergie des Wasserstoffmoleküls in dem entstehenden Produkte aufgespeichert. Der Mittelwerth der Reaction entspricht einem Wärmezuwachs von . . . . . 68,7 Cal.

2. Der Uebergang der Dihydrosäuren zur Tetrahydrosäure und der von der Tetrahydrosäure zu den Hexahydrosäuren, sind einander thermisch gleichwerthig. Der Mittelwerth dieser Reactionen entspricht einem Wärmezuwachs von . 45,3 Cal.

Dieser Werth entspricht vollkommen den Reactionen, welche nach unseren Beobachtungen beim Uebergange von der Phenylacrylsäure zur Phenylpropionsäure[1]), von der Erucasäure und Brassidinsäure zur Behensäure[2]), vom Stilben zum Dibenzyl stattfinden; er steht auch in vollem Einklange mit den Wärmetönungen, welche sich bei der Vergleichung des Aethylens und des Aethans, des Propylens und des Propans ergeben, wenn man die von Berthelot für diese Verbindungen ermittelten Werthe annimmt. Dagegen muss hervorgehoben werden, dass Horstmann[3]), aus den Beobachtungen von Thomsen, für die Lösung einer Doppelbindung und den Uebergang in eine einfache Bindung den Werth von 36,0 Cal. ableitet und dass letztere

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 151. [2]) Das. **42**, 380.
[3]) Ber. **21**, 2217.

Zahl wiederum in Einklang steht mit der Reaction, welche beim Uebergange der Fumarsäure zur Bernsteinsäure[1]) eintritt. Worauf diese Abweichungen beruhen, muss durch weitere Forschungen aufgeklärt werden. Jedenfalls steht soviel fest, dass die Vorgänge, welche in der zweiten und dritten Stufe der Hydrirung erfolgen, einander gleichwerthig, aber gänzlich verschieden von denen der ersten Hydrirungsstufe sind.

3. Der Uebergang von der Hexahydrosäure zur Korksäure, die Sprengung des Benzolkernes, und die Spaltung einer offenen Kette in zwei verschiedene Moleküle erfolgen unter gleicher Wärmetönung. Der Mittelwerth dieser Reactionen entspricht einem Wärmezuwachs von . . 54,8 Cal.

Nach Horstmann tritt durch Austritt von H_2 eine Verminderung der Verbrennungswärme von 54,0 Cal. ein, wenn zwei Kohlenstoffatome durch einfache Bindung vereint werden. Wir kommen daher für diese Reaction zu genau gleichem Ziele.

Wenn die bei diesen Reactionen gefundenen Zahlen nicht blosses Spiel des Zufalls sind, sondern auf bestimmten Gesetzmässigkeiten beruhen, so müssen sich, von bekannten Wärmewerthen von Anfangsgliedern ausgehend, die Werthe von bekannten Endgliedern der Hydrirungsprodukte berechnen lassen, gleichviel ob die den Zwischengliedern zukommenden Werthe bekannt sind oder nicht. Wie weit dies der Fall ist, möge folgende Zusammenstellung zeigen.

Uebergang vom Benzol zum normalen Hexan.

Benzol	C_6H_6	779,8 Cal.	68,7
Dihydrobenzol .	C_6H_8	848,5 Cal.	45,3
Tetrahydrobenzol	C_6H_{10}	893,8 Cal.	45,3
Hexahydrobenzol.	C_6H_{12}	939,1 Cal.	54,8
Normales Hexan .	C_6H_{14}	993,9 Cal.	

Der Wärmewerth des Hexans ist nach Obigem 991,2 Cal.

Uebergang vom Toluol zum Hexahydrotoluol und zum Heptan.

Toluol	C_7H_8	933,8 Cal.	68,7
Dihydrotoluol .	C_7H_{10}	1002,5 Cal.	45,3
Tetrahydrotoluol	C_7H_{12}	1047,8 Cal.	45,3
Hexahydrotoluol	C_7H_{14}	1093,1 Cal.	54,8
Heptan	C_7H_{16}	1147,9 Cal.	

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 225.

Der Wärmewerth des Hexahydrotoluols beträgt nach Louguinine[1]) 1092,8 Cal., steht also in genauestem Einklange mit der Berechnung. Für Heptan giebt derselbe Forscher 1137,4 Cal., also eine Zahl, welche sich nicht allzu weit von der Berechnung entfernt. Letztere von Louguinine gefundene Zahl ist jedoch wahrscheinlich nicht ganz richtig. Vergleicht man den für das Heptan gefundenen Werth 1137,4 Cal. mit dem für das Hexan von uns ermittelten Werthe 993,9 Cal., so ergiebt sich eine Differenz von nur 146,2 Cal., während der Unterschied homologer Verbindungen auf Grund zahlreicher Beobachtungen 156 Cal. beträgt. Leiten wir den Werth des Heptans von dem des Hexans ab, so wird der wahrscheinlich richtige Werth 991,2 + 156 = 1147,2 Cal. und dieser Werth fällt vollständig mit obiger Rechnung zusammen.

Uebergang von der Benzoësäure zur Heptylsäure.

Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	771,7 Cal.	68,7
Dihydrobenzoësäure . .	$C_7H_8O_2$	840,4 Cal.	45,3
Tetrahydrobenzoësäure .	$C_7H_{10}O_2$	885,7 Cal.	45,3
Hexahydrobenzoësäure .	$C_7H_{12}O_2$	931,0 Cal.	54,8
Heptylsäure, fest . . .	$C_7H_{14}O_2$	985,8 Cal.	

Der Wärmewerth der festen Heptylsäure ist 989,0 Cal.

Uebergang der o-Toluylsäure zur Octylsäure.

O.-Toluylsäure	$C_8H_8O_2$	929,4 Cal.	68,7
Dihydrotoluylsäure . . .	$C_8H_{10}O_2$	998,1 Cal.	45,3
Tetrahydrotoluylsäure . .	$C_8H_{12}O_2$	1043,4 Cal.	45,3
Hexahydrotoluylsäure . .	$C_8H_{14}O_2$	1088,7 Cal.	54,8
Octylsäure	$C_8H_{16}O_2$	1143,5 Cal.	

Der Wärmewerth der festen Octylsäure ist 1145,6 Cal.

Auf gleiche Weise berechnet sich der Wärmewerth des Oenanthols, vom Benzaldehyd ausgehend, zu 1055,8 Cal., während Louguinine 1062,6 Cal. fand.

Vom Benzylalkohol ausgehend, berechnen wir den Wärmewerth des Heptylalkohols zu 1108,9 Cal. Auf Grund der Homologie leitet sich der Wärmewerth dieses Alkohols aus dem von Louguinine für Octylalkohol gefundenen ab, und es ist demnach der Werth des Heptylalkohols =

1262,1—156 = 1106,1 Cal.

[1]) Compt. rend. **93**, 275.

Die Uebereinstimmung in dem rechnerischen und dem beobachteten Befunde ist in allen diesen Reihen so gross, dass damit der schlagendste Beweis für die Richtigkeit unserer Beobachtungen erbracht ist. Damit ist aber auch unumstösslich erwiesen, dass der zur Lösung der einzelnen Bindungen im Benzolkerne erforderliche Arbeitsaufwand nicht gleich, sondern in der ersten Stufe ein von den anderen Stufen gänzlich verschiedener ist. Während der zur Umwandlung des ursprünglichen Kernes in die Dihydroverbindung erforderliche Arbeitsaufwand ein dieser Ringschliessung eigenthümlicher ist, so entspricht der zur Umwandlung der Dihydro- in die Tetrahydroverbindungen, sowie der zur Umwandlung der Tetrahydro- in Hexahydroverbindungen nöthige Arbeitsaufwand dem, welcher geleistet werden muss, um ungesättigte Verbindungen mit doppelter Kohlenstoffbindung in gesättigte mit einfacher Bindung zu verwandeln.

B. Hydrirung im Pyridinkerne.

Für die Wärmewerthe der vom Pyridin sich ableitenden Verbindungen haben wir noch keine eignen Bestimmungen. Dagegen liegen Bestimmungen von Thomsen[1]) für dampfförmiges Pyridin, Piperidin und Amylamin vor. Wenn wir diese Zahlen hier benutzen, so soll damit nur ein vorläufiger Orientirungsversuch gemacht werden, um später hierauf zurückzukommen.

Unter der Voraussetzung, dass die thermischen Vorgänge der Hydrirung im Pyridinkerne auf gleiche Weise verlaufen wie im Benzolkerne, kommen wir zu folgender Reihe:

Pyridin-Dampf	C_5H_5N	675,1 Cal.	68,7	
Dihydropyridin-Dampf . .	C_5H_7N	743,8 Cal.	45,3	
Tetrahydropyridin-Dampf .	C_5H_9N	789,1 Cal.	45,3	
Piperidin-Dampf	$C_5H_{11}N$	834,4 Cal.	54,8	
Amylamin-Dampf	$C_5H_{13}N$	889,2 Cal.		

Thomsen[1]) fand

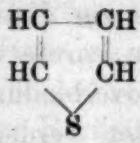
für Piperidin-Dampf 833,8 Cal.
für Amylamin-Dampf 890,6 Cal.

[1]) Thermochem. Unters. 4, 141 ff.

Unter Benutzung der Thomsen'schen Zahlen kommen wir daher zu dem Resultate, dass die Hydrirung des Pyridinkernes der des Benzolkernes thermisch gleichwerthig sei.[1])

C. Hydrirung im Thiophenkerne.

Von den Verbindungen des Thiophens haben wir nur die α-Thiophensäure und die Tetrahydro-α-Thiophensäure untersuchen können, da Dihydrothiophenverbindungen bisher nicht bekannt sind. Wenn im Thiophenkerne



die beiden Doppelbindungen dieselbe Bedeutung hätten, wie in der Dihydro- und Tetrahydroterephtalsäure, oder wie in den ungesättigten Verbindungen der aliphatischen Reihe, so müsste der Wärmewerth der Tetrahydrothiophensäure um $2 \times 45{,}3$ Cal. höher liegen als der der Thiophensäure. Der Wärmewerth der α-Thiophensäure ist nach S. 12 591,9 Cal., danach würde der der Tetrahydrosäure 682,5 Cal. sein müssen, derselbe ist in Wirklichkeit aber 700,4 Cal. und liegt also bedeutend höher als nach dieser Annahme möglich sein würde.

Es deutet dieses mit Sicherheit darauf hin, dass im Thiophenkerne ähnliche Beziehungen obwalten, wie im Benzolkerne, dass der Uebergang zur ersten Hydrirungsstufe eine andere thermische Bedeutung hat als der von der ersten zur zweiten Stufe. Uebertragen wir die für die Hydrirung der Benzolderivate gefundenen Werthe unmittelbar auf die Thiophensäuren, so erhalten wir folgende Reihe:

---

[1]) Indem ich hier und auch in Folgendem die Thomsen'schen Zahlen verwende, könnte es den Anschein erwecken, als hätte ich die früher, gegen die Richtigkeit der mittelst des geheizten Universalbrenners gefundenen Werthe, ausgesprochenen Bedenken aufgegeben. Dies ist keineswegs der Fall, im Gegentheil, alle neueren Bestimmungen bestätigen meine frühere Meinung. Wenn ich auch die Richtigkeit der absoluten Werthe nicht anerkennen kann, so lassen die Zahlen sich doch verwenden, sobald man annimmt, dass sie mit nahezu gleichen Fehlern behaftet und also relativ richtig seien. Letzteres scheint nach den obigen Ergebnissen zuzutreffen. St.

α-Thiophensäure	$C_5H_4SO_2$	591,9 Cal.	68,7
Dihydro-α-Thiophensäure . .	$C_5H_6SO_2$	660,6 Cal.	45,3
Tetrahydro-α-Thiophensäure .	$C_5H_8SO_2$	705,9 Cal.	

Mit dieser Annahme kommen wir daher der Wahrheit bereits sehr nahe, aber der für die Tetrasäure berechnete Werth ist um etwas höher als der wirkliche. Dies Resultat kommt uns nicht unerwartet, sondern war vorauszusehen. Im Benzolkerne haben wir sechs Kohlenstoffbindungen, deren Lösung und Bildung der Dihydroverbindung einen Arbeitsaufwand von 68,7 Cal. erfordert. Im Thiophen sind aber nur vier Kohlenstoffbindungen vorhanden. Es ist daher von vornherein wahrscheinlich, dass diese einen geringeren Arbeitsaufwand bei der Hydrirung erfordern werden.

Nimmt man hiernach an, dass die erste Stufe der Hydrirung des Thiophenkernes mit einer Steigerung des Wärmewerthes von 63 Cal. verbunden sei, dass die weitere Reaction sich aber wie gewöhnlich vollziehe, so kommt man genau zu der für die Tetrahydrosäure gefundenen Zahl.

Ist diese Annahme richtig, so muss sie durch anderweitige Processe bestätigt werden.

Zur Prüfung unserer Werthe wählen wir den Uebergang vom Thiophen zum Diäthylsulfid, nach den von Thomsen ermittelten Zahlen:

Thiophen-Dampf	C_4H_4S	610,6 Cal.	63,0
Dihydrothiophen-Dampf . . .	C_4H_6S	673,6 Cal.	45,3
Tetrahydrothiophen-Dampf . .	C_4H_8S	718,9 Cal.	54,8
Diäthylsulfid Dampf	$C_4H_{10}S$	773,7 Cal.	

Der Wärmewerth des Diäthylsulfids beträgt nach Thomsen 772,2 Cal. und bestätigt daher das Gesagte auf das Beste.

Fassen wir das Ganze nochmals in wenig Worten zusammen, so kommen wir zu folgendem Schlusse:

In den Körpern mit Benzol- und Thiophenkernen ist der thermische Werth des Vorganges der Hydrirung im ersten Stadium ein wesentlich andersartiger als im zweiten und dritten, und zwar steht er in den beiden letzteren Stadien durchaus im Einklange mit den bei Hydrirung gewöhnlicher Doppelbindungen in der Fettreihe beobachteten Werthen.

Leipzig, im September 1890.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXIII. Ueber Nitro- und Amidoderivate des β-Naphtoläthyläthers;

von

Fr. Gaess.

Behufs Bereitung von Amido-β-naphtoläthyläther stellte ich zu Anfang des vorigen Jahres nach der Wittkampf'schen Methode[1]) eine grössere Menge Nitro-β-naphtoläthyläther dar. Hierbei machte ich die Beobachtung, dass neben dem von Wittkampf beschriebenen α-Nitro-β-naphtoläthyläther zwei mit diesem isomere Körper gebildet werden.

Die Ergebnisse der Untersuchung derselben, der drei aus den Mononitro-β-naphtoläthyläthern entstehenden Amido-, sowie der durch weitere Nitrirung zu erhaltenden Dinitroderivate werden im Folgenden mitgetheilt.

a) Darstellung der Nitro-β-naphtoläthyläther.

1. β-Naphtoläthyläther wurde im vierfachen Gewichte Eisessig gelöst und unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 20° mit dem Doppelten der berechneten Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,43 nitrirt.[2])

Aus der Lösung schied sich der von Wittkampf beschriebene α-β-Nitronaphtoläthyläther in gelben Nadeln ab, die ich nach dem Absaugen der Mutterlauge und Trocknen auf dem Thonteller aus Petroläther umkrystallisirte.

2. Die Eisessig-Mutterlauge versetzte ich unter Vermeidung der Ausfällung wesentlicher Mengen harziger Bestandtheile vorsichtig mit Wasser, wodurch ein nahezu weisser Niederschlag entstand, den ich auf einem Thonteller von Mutterlauge befreite und nach dem Trocknen im Trocken-

[1]) Ber. 17, 393. [2]) A. a. O.

kasten mit der Krystall-Mutterlauge des α-β-Nitronaphtoläthyläthers vereinigte; die weitere Verarbeitung wird unten beschrieben.

3. Aus der zuletzt verbleibenden Flüssigkeit fiel auf Zusatz von viel Wasser eine harzige Masse aus, die ebenso, wie die erste Fällung für sich allein verarbeitet wurde.

Im Ganzen wurden 500 Grm. β-Naphtoläthyläther in Portionen von je 100 Grm. in der angegebenen Weise behandelt.

α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläther.

Den Angaben Wittkampf's füge ich hinzu, dass sich der α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläther in Aceton, Chloroform, Aether und Benzol sehr leicht, in heissem Petroläther ziemlich leicht, in kaltem schwer löst und mit Wasserdampf flüchtig ist.

[1]) $\beta=\beta_1$-Nitronaphtoläthyläther.

Die bei der ersten Fällung erhaltenen nahezu weissen Kryställchen (a. 2) wurden in der beim Umkrystallisiren des α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläthers verbleibenden Mutterlauge gelöst, die Lösung etwas eingedampft und zur Krystallisation gestellt.

Zunächst schieden sich noch Krystalle vom Schmelzp. 103°—105° aus, die hiervon abgesogene Flüssigkeit wurde etwas weiter eingedampft und die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle abgetrennt.

Nach mehrmaliger Wiederholung des Verfahrens sank der Schmelzpunkt der sich ausscheidenden Krystalle unter 100° herab; diese wurden dann vereinigt, wieder in Ligroïn gelöst und in der erwähnten Weise fractionirt krystallisirt.

Schliesslich erhält man weisse, silberglänzende Nädelchen, die bei 81°—83° schmelzen und, da sie selbst beim wiederholten Umkrystallisiren aus wenig Ligroïn und anderen Lösungsmitteln den Schmelzpunkt von ca. 81° beibehalten, den Eindruck eines einheitlichen Körpers hervorbringen.

Löst man aber diese Kryställchen in viel Petroläther und lässt die Lösung langsam verdunsten, so scheiden sich zunächst wieder die charakteristischen Nadeln des Wittkampf'schen Nitronaphtoläthyläthers ab, während aus der weiter verdunsteten

[1]) Nölting'sche Bezeichnungsweise.

Mutterlauge neben diesen Nadeln nahezu farblose, kugelige Krystallaggregate und rhomboëdrische Krystalle anschiessen.

Die Kügelchen und Rhomboëder zeigten nahezu denselben Schmelzp., 110°—114°, und nach einmaligem Umkrystallisiren wurde er bei beiden Körpern gleich, nämlich 114°.

Trotz vielfacher Versuche gelang es mir nicht, den Körper vom Schmelzp. 114° durch Lösungsmittel von dem Wittkampf'schen Nitronaphtoläthyläther zu trennen; ich war schliesslich gezwungen, die Trennung auf mechanischem Wege vorzunehmen, was, da sich die Krystalle der beiden Substanzen durch Form und Farbe unterscheiden, leicht ausführbar ist.

Die so vom α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläther möglichst befreiten Kryställchen, Schmelzp. 110°—114°, wurden mehrmals aus Petroläther umkrystallisirt; beim langsamen Eindunsten stark verdünnter Lösungen erhielt ich hellgelbe, sehr spitzen Rhomboëdern ähnliche Krystalle, aus concentrirten Lösungen scheiden sich nahezu weisse, aus Nädelchen zusammengesetzte kugelige Gebilde ab; der Schmelzpunkt beider Krystallarten wurde bei 114° gefunden.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen auf einen Nitronaphtoläthyläther.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,35	66,04 %
H	5,06	5,20 „
N	6,45	7,15 „

Der Körper ist in Aceton, Chloroform und Benzol sehr leicht, in kaltem Aether und Alkohol weniger leicht, in Petroläther schwer löslich. Mittelst Wasserdampf lässt sich der Nitronaphtoläthyläther überdestilliren.

Zur Feststellung der Constitution wurden 2 Grm. Substanz mit ca. 40 Ccm. Salpetersäure, spec. Gew. 1,14, 10 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 180° bis 200° erhitzt; der Röhreninhalt wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether aufgenommen, filtrirt und der nach dem Eindampfen verbleibende Rest der Sublimation unterworfen. Das Sublimat bestand aus schwach gelb gefärbten, federartig gruppirten Blättchen, deren Schmelzp. bei 114° gefunden wurde; beim Einleiten von Salzsäuregas in die heisse alkoholische Lösung des

Sublimats entstand ein aus Petroläther in langen, bei 34° schmelzenden Nadeln krystallisirender neutraler Aether. Hiernach ist der bei der Oxydation entstandene Körper β-Nitrophtalsäure und demgemäss muss sich die Nitrogruppe des bei 114° schmelzenden Nitronaphtoläthyläthers in der β-Stellung der einen, die Aethoxylgruppe in der anderen Hälfte des Naphtalinkernes befinden.

Wie Wittkampf gezeigt hat, und ich bestätigen kann, geht der α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläther beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160°—170° mit Leichtigkeit in das entsprechende α_1-β_1-Nitronaphtylamin über.

Ich versuchte nun, auf diese Weise den β=β_1-Nitronaphtoläthyläther in das β=β_1-Nitronaphtylamin umzuwandeln, aber ohne Erfolg. Selbst nach zehnstündigem Erhitzen auf 180°—190° konnte keinerlei Veränderung des Ausgangsmateriales constatirt werden.

Ebenso verschiedenartig ist das Verhalten der beiden Körper beim Behandeln mit alkoholischem Kali. Während α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläther beim Kochen mit alkoholischem Kali ganz glatt in α_1-β_1Nitronaphtol übergeht, widersteht der β=β_1-Nitronaphtoläthyläther zunächst dem alkoholischen Kali und erleidet bei längerem Kochen eine tiefergehende Zersetzung.

α_1=β_1-Nitronaphtoläthyläther.

Das bei der letzten Ausfällung der Nitrirungsflüssigkeit erhaltene Harz (a. 3) wurde zunächst auf Thontellern möglichst von Mutterlauge befreit und dann wiederholt mit Petroläther ausgekocht; der Petroläther färbt sich intensiv gelb, während eine ziemlich beträchtliche Menge Harz ungelöst zurückbleibt. Aus den Lösungen scheidet sich beim Erkalten zunächst etwas Harz ab, welches abfiltrirt wird.

Beim Eindunsten der Auskochungen erhält man zuerst wieder Krystalle des Wittkampf'schen Nitronaphtoläthyläthers; bei höherer Concentration der Lösung scheiden sich neben denselben goldgelbe Nadeln aus, die einen viel niedrigeren Schmelzpunkt zeigen als jene und schliesslich erhält man ein Krystallgemenge, welches hauptsächlich aus diesen goldgelben Nadeln besteht.

Durch oft wiederholte fractionirte Krystallisation unter Zusatz von etwas Knochenkohle gelingt es, den niedriger schmelzenden Körper rein zu erhalten.

Rascher gelangt man indessen zum Ziel, wenn man auch hier die Krystalle mechanisch von einander trennt und die herausgelesenen gelben Nadeln für sich aus Petroläther umkrystallisirt.

Durch die Analyse erwies sich der Körper als ein Nitronaphtoläthyläther.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,35	66,30 %
H	5,06	5,29 „
N	6,45	6,50 „.

Er krystallisirt aus Petroläther oder Eisessig in langen goldgelben Nadeln, schmilzt bei 72°—73° und ist in Aceton, Chloroform, Aether und Benzol sehr leicht, in Alkohol und besonders in Petroläther etwas weniger leicht löslich.

Da er selbst nach wiederholtem Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln seine gelbe Farbe behielt, so muss ich annehmen, dass sie ihm eigen ist. Durch Kochen im Wasserdampfstrom lässt sich der Nitronaphtoläthyläther übertreiben; gegen alkoholisches Ammoniak und alkoholisches Kali verhält er sich ganz ähnlich wie der vorhin beschriebene isomere Aether vom Schmelzp. 114°.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu bestimmen, wurde 1 Grm. Substanz mit 20 Ccm. Salpetersäure, 1,14 spec. Gew., im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden lang auf 180°—190° erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnte ich die Oxydationsflüssigkeit mit Wasser und filtrirte von einer verhältnissmässig grossen Menge ausgeschiedener Krystalle ab; diese Krystalle zeigten den Schmelzp. 215° und erwiesen sich durch ihr ganzes Verhalten als identisch mit einem unten zu beschreibenden Dinitronaphtoläthyläther.

Ausser dem Dinitrokörper hatte sich besonders Pikrinsäure gebildet, die durch ihr Kalisalz und den Schmelzp. 121° identificirt wurde; eine Nitrophtalsäure konnte ich bei den geringen Mengen der mir noch zur Verfügung stehenden Substanz nicht mit Sicherheit nachweisen.

Die Lage der Nitrogruppe wurde im weiteren Verlauf dieser Untersuchung auf andere, später zu beschreibende Weise festgestellt.

b) Amidonaphtoläthyläther.

Die Ueberführung der Nitronaphtoläthyläther in die entsprechenden Amidokörper gelingt ohne Schwierigkeit nach irgend einer der bekannten Reductionsmethoden.

1. α_1-β_1-Amidonaphtoläthyläther.

Der durch Reduction des α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläthers entstehende Amidonaphtoläthyläther wurde durch Umkrystallisiren aus Petroläther, je nach der Concentration der Lösung, entweder in grossen gezackten Tafeln oder in prächtig rothblau fluorescirenden Prismen und Pyramiden erhalten.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,00	77,06 %
H	6,95	7,31 „
N	7,48	7,89 „ .

Der Körper schmilzt bei 51° und siedet ohne erhebliche Zersetzung bei 300°—302°[1]); in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er sehr leicht, in Petroläther etwas weniger leicht löslich.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz lösen sich in Wasser leicht. Mittelst salpetriger Säure erhält man eine leicht lösliche Diazoverbindung, welche mit Naphtolsulfosäuren rothe Azoverbindungen eingeht.

Durch Kochen mit Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid, Ausfällen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde die in Alkohol sehr, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche, in kleinen farblosen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 145° liegt.

---

[1]) Die Siedepunktsbestimmungen wurden nach der Siwoloboff'schen Methode (Ber. 19, 795) vorgenommen.

2. $\beta=\beta_1$-Amidonaphtoläthyläther

entsteht durch Reduction des $\beta=\beta_1$-Nitronaphtoläthyläthers und wird durch Umkrystallisiren aus Petroläther in stark rothblau fluorescirenden, pyramidenförmigen Krystallen erhalten, welche bei 90° — 91° schmelzen; der Siedepunkt wurde bei 330° gefunden.

Die üblichen Lösungsmittel lösen den Körper leicht, Petroläther weniger leicht. Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich und liefert bei Einwirkung salpetriger Säure eine ebenfalls leicht lösliche Diazoverbindung, welche sich mit Naphtolsulfosäuren zu rothen Azofarbstoffen combiniren lässt.

Durch Kochen mit Eisessig und wenig Essigsäureanhydrid entsteht eine in Wasser sehr schwer, in kaltem Alkohol ziemlich und in heissem Alkohol leicht lösliche Acetylverbindung, die aus wässrigem Alkohol in grossen, derben, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 184,5° liegt.

Die Analyse entsprach der Voraussetzung.

	Berechnet auf $C_{10}H_6\begin{matrix}H\\NC_2H_3O\\OC_2H_5\end{matrix}$:	Gefunden:
C	73,36	73,3 %
H	6,59	6,6 „
N	6,11	6,2 „ .

3. $\alpha_1=\beta_1$-Amidonaphtoläthyläther

wurde durch Reduction des Nitronaphtoläthyläthers vom Schmelzp. 72° erhalten und durch Umkrystallisiren aus Petroläther in zu Garben vereinigten, oben keilförmig zugespitzten, rothblaue Fluorescenz zeigenden Prismen gewonnen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 67°, der Siedepunkt bei 315°.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst sich der Körper leicht, in Petroläther weniger leicht.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser leicht löslich, ebenso die Diazoverbindung, welche sich ähnlich wie die der beiden Isomeren mit Naphtolsulfosäuren zu rothen Azofarbstoffen verbindet.

Bei Einwirkung von Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid erhält man die entsprechende Acetylverbindung, welche aus

stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, seideglänzende Nadeln darstellt, die bei 139° schmelzen[1]) und in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslich sind.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet auf $C_{10}H_6\overset{H}{\underset{OC_2H_5}{N}}C_2H_3O$:	Gefunden:
C	73,36	73,2 %
H	6,59	6,7 „
N	6,11	6,3 „.

c) Dinitroderivate der Nitronaphtoläthyläther.

I. Dinitronaptoläthyläther aus α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläther.

Der zuvor durch ein Haarsieb gesiebte Nitronaphtoläthyläther wurde nach und nach in die sechsfache Menge unter 0° abgekühlter Salpetersäure (spec. Gew. 1,42) eingetragen. Während der ersten sechs Stunden wurde sehr oft umgerührt und nachher in den Eisschrank gestellt; eine Temperaturerhöhung über 5° wird zweckmässig vermieden, da andernfalls die Aethoxylgruppe in recht merklicher Weise angegriffen wird. Allmählich findet eine Verdickung des Reactionsgemisches statt, das schliesslich einen dicken Brei bildet.

Nach zweitägigem Stehen im Eisschrank goss ich die Masse in viel Wasser, filtrirte über der Saugpumpe, wusch die Säure mit kaltem Wasser vollständig aus und behandelte nachher den zurückbleibenden Kuchen mit heisser Sodalösung, worauf beim Abfiltriren eine intensiv gelb gefärbte Brühe ablief; nachdem so lange mit heissem Wasser nachgewaschen worden war, bis das Filtrat nur noch eine ganz schwach gelbe Farbe zeigte, wurde der Filterrückstand gepresst und getrocknet. Die Ausbeute betrug 80—85 % der theoretischen.

Den so erhaltenen hellgelben Körper prüfte ich nach vorausgegangenem Pulverisiren und Sieben auf seine Löslichkeit in Petroläther und Benzol. Hierbei zeigte es sich, dass das Nitrirungsprodukt aus einem Gemenge von mindestens zwei Körpern bestehe, von welchen der eine in Ligroïn und Benzol viel leichter löslich ist, als der andere.

Ich schritt daher zunächst zur Trennung des Gemisches.

[1]) Dünnflüssig wird die Substanz erst bei 148°.

Anfangs bewirkte ich diese mittelst Petroläthers, da aber die Löslichkeitsdifferenz der beiden Körper in Benzol viel grösser ist, so fand später nur noch dieses Anwendung und ich beschränke mich daher auf die Beschreibung des Trennungsverfahrens mittelst des letzteren:

Das pulverisirte und fein gesiebte Nitrirungsprodukt wurde einige Stunden lang mit etwa der zehnfachen Menge Benzol am Rückflusskühler gekocht, das Kochen hierauf unterbrochen und der gelöste Theil abfiltrirt. Das Filtrat engte ich auf die Hälfte ein, liess nach dem Erkalten ca. 24 Stunden lang stehen filtrirte über der Saugpumpe von den ausgeschiedenen Krystallen ab und destillirte hierauf zur Trockene. Der auf dem Filter zurückgebliebene, hauptsächlich aus langen blassgelben Nadeln bestehende Rückstand wurde nochmals in heissem Benzol gelöst, die Lösung nach dem Erkalten von einer geringen Menge, ausgeschiedener Nädelchen abfiltrirt und dann zur Trockene verdampft. Die beim Abdestilliren des Benzols verbleibenden Rückstände wurden zusammen in der zum Lösen eben nöthigen Menge Alkohol am Rückflusskühler aufgelöst und die erhaltene Lösung erkalten gelassen, wobei lange, strohgelbe Nadeln anschiessen, deren Schmelzp. bei 144°—145° liegt.

Durch fractionirte Krystallisation gewann ich aus der Mutterlauge noch ein Quantum dieser Krystalle; die letzten Laugen enthielten geringe Mengen des α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläthers und eines niedriger schmelzenden Körpers, den ich nicht weiter berücksichtigte.

Den in Benzol schwer löslichen, beim Extrahiren und erstmaligen Umkrystallisiren zurückgebliebenen Theil des Nitrirungsgemenges behandelte ich zur Entfernung etwa noch darin enthaltener, leicht löslicher Bestandtheile mit etwas heissem Benzol; der hiernach zurückbleibende Körper zeigte den Schmelzp. 215°. Aus 52 Grm. des gereinigten Gemenges wurden 30 Grm. des Nitrokörpers vom Schmelzp. 144° und 18 Grm. desjenigen vom Schmelzp. 215° erhalten.

1. Dinitronaphtoläthyläther. Schmelzp. 144°.

Die Analyse des in Benzol leicht löslichen Körpers stimmt auf einen Dinitronaphtoläthyläther.

Berechnet auf $C_{10}H_5\begin{matrix}OC_2H_5\\(NO_3)_2\end{matrix}$:		Gefunden:
C	54,91	55,3 %
H	3,81	3,9 „
N	10,68	11,04 „.

Aus Alkohol und Benzol krystallisirt der Dinitronaphtoläthyläther in langen, strohgelben, aus Petroläther in kurzen gelben Nadeln, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren den Schmelzp. 144° behielten. In kaltem Alkohol und Petroläther ist er mässig, in heissem Alkohol und Petroläther leicht, in Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht löslich.

Wird der Dinitronaphtoläthyläther mit dem 20fachen Gewicht alkoholischen Ammoniaks im zugeschmolzenen Rohr sechs Stunden lang auf 180°—190° erhitzt, so tritt die Amidogruppe an Stelle des Aethoxyls und der entstandene Amidokörper scheidet sich aus der Lösung nahezu vollständig in langen, goldgelben Nadeln ab, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 242° gefunden wurde. In Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether ist der Körper schwer löslich, in Petroläther unlöslich, in Aceton löst er sich ziemlich leicht. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

Berechnet auf $C_{10}H_5\begin{matrix}(NO_2)_2\\NH_2\end{matrix}$:	Gefunden:
18,02	17,9 %.

Kocht man den Dinitronaphtoläthyläther mit ungefähr dem gleichen Gewichte Aetzkali, welches in der 30fachen Menge Alkohol gelöst wurde, so findet nach und nach die Ausscheidung dunkelgelber Nadeln von Dinitronaphtolkalium statt. Wenn sich deren Menge nicht mehr vermehrt, was nach drei- bis vierstündigem Kochen der Fall ist, lässt man erkalten und filtrirt hierauf über der Saugpumpe. Das so erhaltene Kalisalz ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in langen, goldgelben Nadeln aus, welche beim Trocknen Krystallwasser verlieren und eine ziegelrothe Farbe annehmen. Durch Umsetzung mit Chlorbaryum, resp. salpetersaurem Silber entstehen das Baryum- und Silbersalz, von welchen das erstere 1 Mol. Krystallwasser enthält, während das letztere ohne Wasser krystallisirt.

Beide Salze sind in Wasser sehr schwer löslich und besitzen eine orangegelbe Farbe. Salzsäure fällt aus der Lösung des Kalisalzes das Binitronaphtol als gelbes, krystallinisches Pulver aus, das in Chloroform und Alkohol leicht löslich ist und daraus in gelben Nädelchen krystallisirt, welche sich bei 189°—190° bräunen und bei 192°—193° unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

Berechnet auf $C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\(NO_2)_2\end{matrix}$:	Gefunden:
11,96	11,7 %

Aus dem Binitronaphtol erhielt ich durch Uebergiessen mit wässrigem Ammoniak das in heissem Wasser ziemlich schwer lösliche, aus demselben beim Erkalten in wohlausgebildeten rhombischen Täfelchen sich abscheidende Ammoniaksalz; beim längeren Kochen zersetzt sich dieses unter Abspaltung von Ammoniak.

Um die Stellung der in den α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläther neu eingetretenen Nitrogruppe zu erforschen, wurde das oben beschriebene Dinitronaphtylamin diazotirt und durch Kochen mit Alkohol in das Dinitronaphtalin übergeführt. Das entstandene Dinitronaphtalin ist in Alkohol sehr leicht löslich; nach mehrmaligem Umkrystalliren aus wässrigem Alkohol unter Zusatz von etwas Knochenkohle erhielt ich kleine, goldgelbe, glänzende Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 166°—167° gefunden wurde.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet auf $C_{10}H_6(NO_2)_2$:	Gefunden:
12,84	13,0 %.

Leider reichte das erhaltene Quantum nicht hin, den Stellungsnachweis zu führen. Beim Kochen der Diazoverbindung entstand eine sehr beträchtliche Menge eines in Alkalien mit rothgelber Farbe löslichen Körpers, während die Ausbeute an Dinitronaphtalin verhältnissmässig gering war. Ich hoffe indessen durch Verarbeitung grösserer Mengen Dinitronaphtylamins das Versäumte demnächst nachzuholen.

Eine Vergleichung des von mir hier beschriebenen Dinitro-

naphtoläthyläthers mit dem von Graebe und Drews[1]) dargestellten zeigt die nahezu völlige Uebereinstimmung der beiden Körper, sowohl unter sich, als in ihren Derivaten, nur die Schmelzpunkte weichen etwas von einander ab. Da ich nun ausserdem, wie unten dargethan werden soll, gefunden habe, dass der zweiten Nitrogruppe eine β-Stellung in dem Ringe des Naphtalins, welche die Aethoxylgruppe nicht enthält, zukommt, so kann kein Zweifel bestehen, dass die beiden Substanzen identisch sind.

2. Dinitronaphtoläthyläther. Schmelzp. 215°.

Die Analyse des in Benzol schwer löslichen Körpers ergab folgende, auf Dinitronaphtoläthyläther stimmende Zahlen:

	Berechnet auf $C_{10}H_5\begin{matrix}OC_2H_5\\(NO_2)_2\end{matrix}$:	Gefunden:
C	54,96	55,7 %
H	3,81	3,9 „
N	10,68	10,9 „.

Aus viel Benzol krystallisirt er in derben, gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 215° liegt. In Alkohol, Benzol und Petroläther ist der Dinitronaphtoläthyläther schwer, in Aceton und Chloroform leicht löslich.

Durch sechs- bis achtstündige Einwirkung alkoholischen Ammoniaks bei 180°—190° wird die Aethoxylgruppe quantitativ durch die Amidogruppe substituirt und der gebildete Amidokörper scheidet sich nahezu vollständig in wohlausgebildeten, grossen, sechsseitigen Tafeln von rothgelber Farbe ab; der Schmelzpunkt liegt bei 223°. In Alkohol, Chloroform und Aether ist das Dinitronaphtylamin, Schmelzp. 223°, sehr wenig löslich, in heissem Benzol löst es sich etwas, in Aceton sehr leicht. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

	Berechnet auf $C_{10}H_5\begin{matrix}NH_2\\(NO_2)_2\end{matrix}$:	Gefunden:
N	18,02	17,8 %.

Durch Kochen mit einer Lösung seines gleichen Gewichts Aetzkali in sehr viel Alkohol geht der Dinitronaphtoläthyläther

[1]) Ber. 17, 1170; Loewe, das. 23, 2542.

in das entsprechende Dinitronaphtol über; der sehr schwer lösliche Dinitronaphtoläther verschwindet allmählich, eine Ausscheidung des entstandenen Dinitronaphtolkaliums findet nicht statt. Nach sechs- bis achtstündiger Einwirkung giesst man die Flüssigkeit in viel Wasser, filtrirt nach längerem Stehen von dem unbedeutenden Niederschlag ab und versetzt die rothgelbe Lösung mit Salzsäure, wodurch das Dinitronaphtol sich als schwefelgelber Niederschlag ausscheidet, der abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen wird.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol unter Zusatz von etwas Knochenkohle erhält man das Binitronaphtol in stark glänzenden gelben Blättern, die bei 198° unter Zersetzung schmelzen. Alkohol und Chloroform lösen das Binitronaphtol leicht, in Wasser ist es nur wenig löslich.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\(NO_2)_2\end{matrix}$:	Gefunden:
N	11,96	12,2 % . .

Das durch Absättigen mit kohlensaurem Kali dargestellte Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in dunkelbraunen, im durchfallenden Licht rubinroth erscheinenden Prismen.

Durch Umsetzung mit Chlorbaryum erhielt ich aus dem ebenfalls sehr leicht löslichen Ammoniaksalz das Barytsalz als orangefarbigen Niederschlag, der nach dem Trocknen im Exsiccator schön kupferglänzende gelbrothe Nädelchen darstellte, beim Trocknen bei 120° verlieren sie 1 Mol. Wasser.

	Ber. f. $C_{20}H_{10}N_4O_{10}Ba + H_2O$:	Gefunden:	
H_2O	2,9	2,51	2,57 %.

Die Barytbestimmung des getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_5\begin{matrix}Oba\\(NO_2)_2\end{matrix}$:	Gefunden:
Ba	22,7	22,4 %.

Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zur nicht zu stark verdünnten, heissen Lösung des Ammoniaksalzes entsteht das Silbersalz des Dinitronaphtols in kleinen dunkelbraunen, bei

durchfallendem Lichte rubinroth erscheinenden Prismen; aus stark verdünnten heissen Lösungen scheidet sich das Silbersalz bei langsamer Abkühlung in langen, braungelben Nadeln ab.

Die dunkelbraunen Krystalle enthalten kein Krystallwasser; die Silberbestimmung ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{10}H_5\begin{matrix}OAg\\(NO_2)_2\end{matrix}$:		Gefunden:
Ag	31,66	31,40 %

Baryt- und Silbersalz sind in Wasser schwer löslich.

Nachdem ein Versuch zur Bestimmung der Stellung der eingetretenen Nitrogruppe durch Oxydation des Binitronaphtols mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,14) misslungen war, da sich sehr beträchtliche Mengen Pikrinsäure gebildet hatten, wurden 6 Grm. Binitronaphtol in stark verdünnter, stets schwach alkalisch gehaltener Lösung in der Kälte durch ganz allmählichen Zusatz einer Lösung von übermangansaurem Kali oxydirt, wozu ungefähr 24 Grm. gebraucht wurden. Nachdem keine Entfärbung der Chamäleonlösung mehr eintrat, zerstörte ich den zugegebenen Ueberschuss durch etwas Alkohol, filtrirte vom ausgeschiedenen Braunstein ab, dampfte bis nahe zur Trockne ein und trieb die Kohlensäure durch Salzsäure aus; hierauf neutralisirte ich die Lösung mit Ammoniak und versetzte unter starkem Umrühren mit Chlorbaryum, wodurch ein aus ganz schwach gelb gefärbten, perlmutterglänzenden Blättchen bestehender Niederschlag ausfiel.

Der Niederschlag ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, eine Barytbestimmung stimmte ziemlich genau auf nitrophtalsauren Baryt:

Berechnet auf $C_6H_3\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2Ba\end{matrix}$:		Gefunden:
Ba	39,6	39,9 %

Durch sorgfältige Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure machte ich aus dem Barytsalz die Säure frei, dampfte etwas ein und erhielt aus der eingeengten Lösung bei langsamem Verdunsten die für die α-Nitrophtalsäure charakteristischen kurzen, schwach gelb gefärbten Prismen, welche bei 212°, resp. 218° schmolzen, nach dem Wiedererstarren im offenen Schmelz-

punktgläschen den Schmelzpunkt 160° zeigten und in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren.[1])

Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die heisse alkoholische Lösung der Säure entstand ein saurer Ester, dessen Silbersalz in farblosen, zu kugeligen Gebilden vereinigten Nadeln krystallisirte.

Die angegebenen Eigenschaften charakterisiren die erhaltene Säure als α-Nitrophtalsäure. Hiermit war bewiesen, dass die zweite Nitrogruppe eine α-Stellung in dem noch freien Ring des Naphtalinkernes eingenommen hat, die Lage der α-Stellung blieb aber noch zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde das Dinitronaphtylamin in ein Dinitronaphtalin übergeführt und dasselbe mit den beiden bekannten $\alpha_1\alpha$-Dinitronaphtalinen verglichen. Ich verfuhr hierbei wie folgt:

Dinitronaphtylamin (Schmelzp. 223°) wurde in Portionen von je 2 Grm. mit conc. Schwefelsäure zu einem ziemlich zähen, ganz homogenen Schleim zerrieben, dieser hierauf unter gleichzeitiger äusserer Abkühlung durch Zugabe kleiner Eisstückchen in einen ziemlich dicken, gelbgefärbten Brei verwandelt und dann durch tropfenweisen Zusatz einer möglichst concentrirten, kalt gehaltenen Lösung von Natriumnitrit diazotirt. Die fortschreitende Diazotirung wurde an der Intensität der Färbung, welche zeitweise entnommene Proben in einer R-Salzlösung hervorbrachten, beobachtet. Auf 2 Grm. Dinitronaphtylamin brauchte ich ca. 1 Grm. Nitrit.

Nach beendigter Umwandlung in die Diazoverbindung goss ich den entstandenen gelbbraunen Brei in etwa 250 Ccm. kochenden absoluten Alkohol, wobei die Abspaltung der Diazogruppe sofort erfolgte.

Nachdem 10 Grm. Dinitronaphtylamin so verarbeitet worden waren, wurden die alkoholischen Lösungen vereinigt, der Alkohol grösstentheils abdestillirt und die zurückbleibende Lösung mit wässrigem Ammoniak neutralisirt. Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Natrium- und Ammoniumsulfat destillirte ich noch weiter ab und versetzte dann mit viel Wasser, wodurch ein gelber Niederschlag entstand, den ich auf einem Filter sammelte, mit warmem Wasser auswusch, in

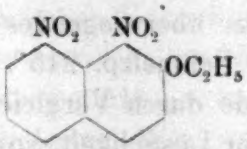
[1]) Ann. Chem. 208, 239.

Alkohol löste und durch wiederholtes Kochen mit Thierkohle reinigte. Ich erhielt hierauf beim Erkalten verdünnter alkoholischer Lösungen gelbe, wohlausgebildete, rhombische Blättchen, aus concentrirten Lösungen lange, gelbe Nadeln eines sich durch die Analyse als Dinitronaphtalin erweisenden Körpers.

	Berechnet für $C_{10}H(NO_2)_2$:	Gefunden:
C	55,02	55,4 %
H	2,75	3,1 „
N	12,84	13,2 „.

Das erhaltene Dinitronaphtalin stimmt in seinem Verhalten mit dem $\alpha_1=\alpha_1$ (dem sog. β-)Dinitronaphtalin überein.[1]) Wie bemerkt, krystallisirt es aus Alkohol in rhombischen Blättchen oder Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 170°—172° gefunden wurde. In kaltem Alkohol, Benzol und Chloroform ist es wenig, in heissem Alkohol und Benzol ziemlich, in heissem Chloroform leicht und in Aceton sehr leicht löslich.

Da nun der Dinitronaphtoläthyläther, welcher das erste Ausgangsmaterial für das Dinitronaphtalin bildete, aus dem α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläther hergestellt wurde, so ist, nachdem ich die Stellung der Nitrogruppen im Dinitronaphtalin festgestellt habe, seine Constitution bekannt, und wird durch die schematische Formel



wiedergegeben.

Dinitronaphtoläthyläther aus $\beta=\beta_1$-Nitronaphtoläthyläther.

Durch Einrühren von $\beta=\beta_1$-Nitronaphtoläthyläther (Schmelzpunkt 114°) in kalt gehaltene Salpetersäure nach der bei der Darstellung der Dinitroderivate aus dem α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläther befolgten Methode entsteht neben geringen Mengen anderer Körper ein Dinitronaphtoläthyläther, welcher sich durch Krystallform, Schmelzpunkt (144°) und Löslichkeit, sowie durch das bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak daraus entstehende Dinitronaphtylamin (Schmelzp. 242°) als identisch

[1]) Reverdin u. Noelting, „sur la constitution de la naphtaline etc." tabl. I, No. 3.

mit dem von Graebe und Drews beschriebenen Dinitronaphtoläthyläther ($\alpha_1(NO_2)$-$\beta_1(OC_2H_5) = \beta(NO_2)$) erwies.

Mit dem Dinitronaphtylamin wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt:

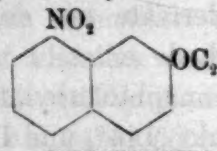
	Berechnet auf $C_{10}H_5\begin{matrix}NH_2\\(NO_2)_2\end{matrix}$:	Gefunden:
N	18,02	18,60 %

Hierdurch ist eines Theils bewiesen, dass die bei Nitrirung des α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläthers eintretende Nitrogruppe in eine β-Stellung des Ringes des Naphtalins eintritt, welcher die Aethoxylgruppe nicht enthält, da sich Nitro- und Aethoxylgruppe beim Nitronaphtoläthyläther vom Schmelzp. 114° erwiesenermassen in β=β_1-Stellung befinden. Anderntheils wird die Lage dieser β-Stellung im β=β_1-Nitronaphtoläther mit der Feststellung derjenigen der Nitrogruppen im Dinitronaphtoläthyläther vom Schmelzp. 144° bestimmt sein. Mit der Ausführung diesbezüglicher Versuche bin ich beschäftigt.

Dinitronaphtoläthyläther aus Nitronaphtoläthyläther, Schmelzp. 72°.

Wird der Nitronaphtoläthyläther vom Schmelzp. 72° nach der oben beschriebenen Methode mit Salpetersäure behandelt, so entsteht als weitaus überwiegendes Produkt der Dinitronaphtoläthyläther vom Schmelzp. 215°.

Die Identität wurde durch Vergleichung der Krystallform, des Schmelzpunktes, der Löslichkeit, sowie durch Ueberführung in das Dinitronaphtylamin und Vergleichung der Eigenschaften desselben mit denjenigen des bekannten festgestellt. Da für den Dinitronaphtoläthyläther vom Schmelzp. 215° die Stellung $(\alpha_1(NO_2)\beta_1(OC_2H_5) = \alpha_1(NO_2))$ bekannt ist, so muss dem bei 72° schmelzenden Nitronaphtoläthylähter die schematische Formel



gegeben werden.

Ausser den hier beschriebenen Derivaten des β-Naphtoläthyläthers habe ich Diamidoderivate desselben dargestellt und werde demnächst darüber Mittheilungen machen.

Freiburg i. B., im October 1890.

LXXIV. Quantitative Untersuchung von Reductionsprocessen;[1]

von

Karl Elbs.

Bisher sind nur eine geringe Anzahl von chemischen Umsetzungen zum Gegenstande quantitativer Versuche über die Leichtigkeit und die Grenzen der Reaction gemacht worden; es gehören dahin die Bildung und Verseifung von Estern, die Zersetzung von Halogenalkylen durch Wasser und Alkalien, die Aetherbildung, die hydrolytische Spaltung von Salzen und die Inversion von Zuckerarten. Die werthvollen Ergebnisse dieser Forschungen lassen jede Erweiterung unserer Kenntnisse nach dieser Richtung hin erwünscht erscheinen. Im Folgenden finden sich einige Beispiele für die Anwendung einer Methode, welche eine messende Beobachtung des ganzen Verlaufes von Reductionsvorgängen gestattet.

Ein elektrischer Strom durchfliesst ein Galvanometer und einen Zersetzungsapparat, welcher mit einer sauren oder alkalischen Lösung der zu reducirenden Substanz gefüllt ist; die Anode ist durch eine Thonzelle von der Kathode geschieden und diese mit einer einfachen Vorrichtung umgeben zum Auffangen und Messen des entwickelten Wasserstoffs. Das Galvanometer misst die Stromstärke, woraus sich die Menge des in der Zeiteinheit gelieferten Wasserstoffes berechnen lässt; zugleich wird der entwickelte Wasserstoff gemessen; der Unterschied zwischen diesen beiden Werthen giebt die Menge des in dem betreffenden Zeitabschnitt zum Zwecke der Reduction verbrauchten Wasserstoffes. Menge und Gehalt der Lösung, Temperatur, Stromstärke und Stromdichte an den Elektroden

[1]) Anmerkung. Vorstehende Veröffentlichung lag vom 14. August bis zum 5. November in Berlin, bis sie endlich als der Aufnahme in die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft nicht würdig wieder an mich zurückgesandt wurde. Die Beurtheilung, auf was für einer „wissenschaftlichen“ Stufe eine Publikationscommission steht, welche diese kurze, nur thatsächliches Material enthaltende Abhandlung als ungeeignet zur Veröffentlichung in einer wissenschaftlichen Zeitschrift erklärt, überlasse ich denjenigen Fachgenossen, welche nicht Mitglieder des Berliner Ausschusses der deutschen chemischen Gesellschaft sind. Elbs.

sind leicht festzustellende und zu verändernde Grössen, sodass man mit ganz einfachen Apparaten befriedigende Resultate erzielt.

Bei den nachstehend beschriebenen Reductionsversuchen mit Nitrophenolen kamen als Elektroden blanke Platinbleche von 15,6 Quadratcentim einseitiger Oberfläche zur Anwendung. Als Stromquelle dienten 2—4 Bunsenelemente. Die Beobachtungen wurden fast durchweg 3 Stunden lang durchgeführt, die Ablesungen von 5 zu 5 Minuten gemacht, bei der Berechnung je eine Stunde zusammengefasst. Angegeben finden sich nur die Resultate der ersten Stunde, da zunächst nur diese von Interesse sind; es bedeutet: J = mittlere Stromstärke in Ampère, t = mittlere Versuchstemperatur.

I. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. = 1,39 Grm. o-Nitrophenol $NO_2^{(2)}.C_6H_4^{(1)}.OH$, 2 Grm.-Mol. = 196 Grm. Schwefelsäure.

J = 0,380 Amp. t = 21,5°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 160,1 Ccm. / entwickelt = 90,1 Ccm. / verbraucht = 70,0 Ccm. = 43,7 %.

II. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. o-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 0,500 Amp. t = 60,5°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 210,9 Ccm. / entwickelt = 122,3 Ccm. / verbraucht = 88,6 Ccm. = 42,0 %.

III. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. o-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 1,348 Amp. t = 60,1°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 568,6 Ccm. / entwickelt = 444,1 Ccm. / verbraucht = 124,5 Ccm. = 21,9 %.

IV. Lösungsmittel: 50 procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{10}$ Grm.-Mol. = 13,9 Grm. o-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 0,196 Amp. t = 21°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 82,9 Ccm. / entwickelt = 0,0 Ccm. / verbraucht = 82,9 Ccm. = 100 %.

V. Lösungsmittel: 50procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{10}$ Grm.-Mol. o-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 0,731 Amp. t = 22°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 308,2 Ccm. / entwickelt = 100,2 Ccm. / verbraucht = 208,0 Ccm. = 67,5 %.

In allen Fällen entsteht ausser o-Amidophenol eine tief braunroth gefärbte Substanz, umsomehr, je schwächer der Strom, also auch die Wasserstoffzufuhr ist; dieser Körper löst sich in der sauren Flüssigkeit ziemlich schwer und langsam auf; die negative Elektrode überzieht sich nach Schluss des Stromes augenblicklich mit einem blutrothen Schleim, welcher bei verdünnten Lösungen ($^1/_{100}$ Grm.-Mol.) fortlaufend in Lösung geht und darum keine wirkliche Erhöhung des Widerstandes bewirkt, bei concentrirteren Lösungen dagegen und schwachem Strom (Versuch IV) als schwarzrother Schlamm die Elektrode einhüllt und den Durchgang des Stromes sehr erschwert.

Aehnliche Erscheinungen, nur weniger stark, zeigen sich auch bei der Reduction von o-p-Dinitrophenol $(NO_2)_{(2.4)}{}_2C_6H_3.OH_{(1)}$ und Pikrinsäure $(NO_2)_{(2.4.6)}{}_3C_6H_2.OH_{(1)}$, nicht aber von p-Nitrophenol $NO_{2(4)}.C_6H_4.OH_{(1)}$ und Pikraminsäure $(NH_2)_{(2)}(NO_2)_{(4.6)}{}_2C_6N_2.OH_{(1)}$. Vielleicht handelt es sich hier um ähnliche intermediäre Reductionsprodukte, wie sie Willgerodt[1]) bei Nitroazokörpern erhalten hat.

VI. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. = 1,39 Grm. p-Nitrophenol $NO_{2(4)}.C_6H_4.OH_{(1)}$, 2 Grm.-Mol. = 196 Grm. Schwefelsäure.

J = 0,421 Amp. t = 19,7°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 177,6 Ccm. / entwickelt = 117,5 Ccm. / verbraucht = 60,1 Ccm. = 33,8 %.

[1]) Dies. Jour. [2] 42, 49.

VII. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. p-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 0,472 Amp. t = 60,5°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 198,7 Ccm. / entwickelt = 97,7 Ccm. / verbraucht = 101,0 Ccm. = 50,8 %.

VIII. Lösungsmittel: 5procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{10}$ Grm.-Mol. = 13,9 Grm. p-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 0,218 Amp. t = 18,2°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 91,8 Ccm. / entwickelt = 10,4 Ccm. / verbraucht = 81,4 Ccm. = 88,7 %.

IX. Lösungsmittel: 5procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{10}$ Grm.-Mol. p-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 0,727 Amp. t = 19°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 306,7 Ccm. / entwickelt = 72,0 Ccm. / verbraucht = 234,7 Ccm. = 76,5 %.

p-Nitrophenol wird glatt zu p-Amidophenol umgewandelt. Die scheinbare Abnormität, dass in concentrirter Lösung das sonst leichter reducirbare o-Nitrophenol langsamer Wasserstoff aufnimmt als p-Nitrophenol unter den gleichen Umständen (Versuch V und IX) erklärt sich leicht dadurch, dass bei Versuch V die Elektrode von einem Ueberzuge eingehüllt wird, welcher den Zutritt frischer Lösung bemmt, während bei Versuch IX die Elektrode blank bleibt.

X. Lösungsmittel: 40procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. = 1,84 Grm. o-p-Dinitrophenol

$$(\underset{(2.4)}{NO_2})_2C_6H_3.\underset{(1)}{OH},$$

2 Grm.-Mol. = 196 Grm. Schwefelsäure.

J = 0,407 Amp. t = 23,5°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 171,6 Ccm. / entwickelt = 123,1 Ccm. / verbraucht = 48,5 Ccm. = 28,3 %.

XI. Lösungsmittel: 40procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. o-p-Dinitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 0,452 Amp. t = 60,1°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 190,4 Ccm. / entwickelt = 101,7 Ccm. / verbraucht = 88,7 Ccm. = 46,6 %.

o-p-Dinitrophenol liefert ein Gemenge von Amidonitrophenol, Diamidophenol und einem intermediären Reductionsprodukte, welches mit karminrother Farbe in Lösung geht.

XII. Lösungsmittel: 40procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. = 2,29 Grm. Pikrinsäure

$$(\underset{(2.4.6)}{NO_2})_3C_6H_2 . \underset{(1)}{OH},$$

2 Grm.-Mol. = 196 Grm. Schwefelsäure.

J = 0,319 Amp. t = 17,3°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 134,3 Ccm. / entwickelt = 105,2 Ccm. / verbraucht = 29,1 Ccm. = 21,7 %.

XIII. Lösungsmittel: 40procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 1,089 Amp. t = 20°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 459,3 Ccm. / entwickelt = 401,7 Ccm. / verbraucht = 57,6 Ccm. = 12,5 %.

XIV. Lösungsmittel: 40procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 0,416 Amp. t = 49,9°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 175,3 Ccm. / entwickelt = 99,8 Ccm. / verbraucht = 75,5 Ccm. = 43,1 %.

XV. Lösungsmittel: 40procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 0,407 Amp. t = 60°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 168,6 Ccm. / entwickelt = 43,6 Ccm. / verbraucht = 125,0 Ccm. = 74,1 %.

XVI. Lösungsmittel: 50procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^2/_{100}$ Grm.-Mol. = 4,58 Grm. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. = 196 Grm. Schwefelsäure.

J = 0,419 Amp. t = 49,9°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 176,8 Ccm. entwickelt = 85,6 Ccm. verbraucht = 91,2 Ccm. = 51,6 %.

XVII. Lösungsmittel: 25procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. = 2,29 Grm. Pikrinsäure und 4 Grm.-Mol. = 392 Grm. Schwefelsäure.

J = 0,454 Amp. t = 21,7°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 191,2 Ccm. entwickelt = 148,7 Ccm. verbraucht = 42,5 Bcm. = 22,2 %.

XVIII. Lösungsmittel: 25procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. Pikrinsäure, 4 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 1,672 Amp. t = 60,2°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 705,2 Ccm. entwickelt = 602,6 Ccm. verbraucht = 102,6 Ccm. = 14,5 %.

XIX. Lösungsmittel: 25procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. Pikrinsäure, 4 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 0,720 Amp. t = 60,5°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 303,6 Ccm. entwickelt = 217,2 Ccm. verbraucht = 86,4 Ccm. = 25,2 %.

XX. Lösungsmittel: 30procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. = 1,99 Grm. Pikraminsäure

$$(\underset{(2)}{NH_2})(\underset{(4.6)}{NO_2})_2C_6H_2.\underset{(1)}{OH}$$

und 2 Grm.-Mol. = 196 Grm. Schwefelsäure.

J = 0,423 Amp. t = 24,7°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 182,0 Ccm. entwickelt = 138,6 Ccm. verbraucht = 43,4 Ccm. = 23,8 %.

XXI. Lösungsmittel: 30procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. Pikraminsäure, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

J = 0,473 Amp. t = 59,9°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 199,5 Ccm. / entwickelt = 147,2 Ccm. / verbraucht = 52,3 Ccm. = 26,2 %.

Die Reduction der Pikrinsäure verläuft unregelmässig und neben Pikrinsäure war in der Lösung ausser Pikraminsäure meist auch Diamidonitrophenol, niemals aber Triamidophenol nachzuweisen; in den späteren Stadien der Versuche wurde manchmal ohne erkennbare Ursache die Wasserstoffaufnahme sehr gering zu einer Zeit, wo der verbrauchte Wasserstoff noch nicht einmal ausreichte, um alle Pikrinsäure in Pikraminsäure überzuführen. Dem gegenüber fällt es auf, dass die Pikraminsäure für sich keinerlei Unregelmässigkeiten bei der Reduction zeigt.

XXII. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{10}$ Grm.-Mol. = 13,9 Grm. o-Nitrophenol und 2 Grm.-Mol. = 80 Grm. Aetznatron.

J = 0,533 Amp. t = 20,7°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 224,5 Ccm. / entwickelt = 6,4 Ccm. / verbraucht = 218,1 Ccm. = 97,2 %.

XXIII. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. = 2,29 Grm. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. = 80 Grm. Aetznatron.

J = 0,356 Amp. t = 22,3°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 150,2 Ccm. / entwickelt = 56,5 Ccm. / verbraucht = 93,7 Ccm. = 62,4 %.

XXIV. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. Aetznatron.

J = 0,524 Amp. t = 60,2°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 220,8 Ccm. / entwickelt = 86,4 Ccm. / verbraucht = 134,4 Ccm. = 60,9 %.

XXV. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. Aetznatron.

J = 1,516 Amp. t = 60,1°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 639,1 Ccm. / entwickelt = 467,9 Ccm. / verbraucht = 171,2 Ccm. = 26,8 %.

XXVI. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält $^1/_{100}$ Grm.-Mol. = 4,58 Grm. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. = 80 Grm. Aetznatron.

J = 0,396 Amp. t = 60,1°.

In 1 Stunde wurde Wasserstoff { geliefert = 166,9 Ccm. / entwickelt = 8,0 Ccm. / verbraucht = 158,9 Ccm. = 95,2 %.

Die Reductionsfähigkeit ist in alkalischer Lösung durchweg grösser als in saurer; doch sind die Ergebnisse nicht vergleichbar, da nur in der verdünnten Schwefelsäure an der Elektrode Wasserstoff im Entstehungszustande sich unmittelbar abscheidet, in der Natronlauge dagegen Natrium.

In Bezug auf Leichtigkeit der Reduction nimmt o-Nitrophenol die erste Stelle ein, dann kommt p-Nitrophenol, o-p-Dinitrophenol, schliesslich Pikrinsäure, deren oxydirende Wirkung auf nascirenden Wasserstoff etwa halb so gross ist wie die des o-Nitrophenols unter gleichen Umständen; wider Erwarten nimmt also die Reductionsfähigkeit mit der Anzahl der Nitrogruppen ab. Um allgemeinere Schlüsse ziehen zu können, bedarf es ausgedehnterer Versuchsreihen.

LXXV. Ueber Halogenderivate des β-Naphtylamins;

von

Ad. Claus und O. Philipson.

Zunächst schien es uns von Wichtigkeit, festzustellen, ob es wirklich nicht gelingt, durch directes Bromiren von β-Naphtylamin einerseits, andererseits von der Acetverbindung desselben unter verschiedenen Umständen zu mehr als nur einem Monobromderivat zu gelangen; allein bei allen, in diesem Sinne vorgenommenen Versuchen wurde als solches stets nur die eine, zuerst von Cosiner[1]) erhaltene, bei 63° schmelzende Verbindung, das

(1)Brom-(2)Naphtylamin erhalten. Es substituirt also auch unter den verschiedensten Umständen das zuerst eintretende Bromatom stets den in der α-Orthostellung zum Amidrest stehenden Wasserstoff und nie den β-orthoständigen. — Betreffs dieses (1)Brom-(2)Naphtylamins hat Cosiner[1]) angegeben, dass es nicht mehr das Verhalten einer Base zeige und im Gegensatz zum Rother'schen[2]) α-Bromnaphtylamin keine Verbindungen mit Säuren bilde. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum, da wir mit Schwefelsäure, wie mit Salzsäure gut krystallisirende Salze erhielten und ebenso auch das Platindoppelsalz darstellen konnten.

Das salzsaure Salz: $C_{10}H_6 . \overset{1}{Br} . \overset{2}{NH_2} . HCl$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in farblosen, durchsichtigen Krystallblättchen, die beim Kochen mit Wasser dissociiren. — Das Salz liess bei der Analyse finden: 128% Halogensilber; berechnet: 128,2%.

Das Chloroplatinat: $(C_{10}H_6Br . NH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, scheidet sich aus der alkoholischen salzsauren Lösung der Base nach Zusatz von Platinchlorid in glänzenden, gelben Krystallblättchen aus.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,8	22,4%.

Durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das

[1]) Ber. 14, 60. [2]) Das. 4, 850.

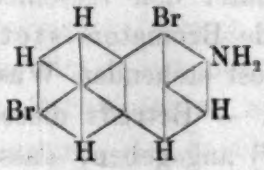
(1) Brom- (2) Naphtylamin sowohl, wie die Monoacetverbindung in die

Diacetylverbindung[1]): $C_{10}H_6 . \overset{1}{Br} . \overset{2}{N}(CO . CH_3)_2$, übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen, schönen tafelförmigen Krystallen, welche bei 105° (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,89	54,51 %
H	3,93	4,41 „
Br	26,1	25,8 „.

Durch Aufkochen seiner alkoholischen Lösung mit wässrigem Ammoniak wird diesem Diacetbromnaphtalid nur eine Acetylgruppe entzogen, und es entsteht das Monacetbromnaphtalid vom Schmelzp. 140°.[2])

(1.6) Bibrom-(2) Naphtylamin:



Man erhält diese Verbindung durch directes Bromiren des β-Naphtylamins in Essigsäurelösung nur in sehr beschränkter Ausbeute und mit viel Farbstoff verunreinigt. Bessere Ausbeute wird durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das Acet- (1) brom- (2) naphtalid in Chloroformlösung erzielt; und die einfachste Methode, die sehr gute Resultate liefert, besteht darin, dass man zu der kalten Lösung des Acet-β-naphtalids in Chloroform[3]) 2 Mol. Brom giebt, einige Zeit stehen lässt und dann auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis das Entweichen von Bromwasserstoffdämpfen aufgehört hat. — Schon während des Erwärmens scheidet sich das gebildete Acet-

[1]) Unsere Versuche, in ähnlicher Weise aus dem β-Naphtylamin selbst das Diacetylderivat darzustellen, waren von negativem Resultat, während die weiter unten beschriebenen höher bromirten Naphtylamine wieder leicht in die Diacetylverbindungen übergehen. — (Vergl. Ber. 19, 807.)

[2]) Vergl. Lellmann u. Schmidt: Ber. 20, 3154; und Cosiner, a. a. O. S. 59.

[3]) Eisessig eignet sich als Lösungsmittel für diese Reactionen deshalb nicht, weil diese Acet-Bromnaphtalide nur sehr wenig in ihm löslich sind.

dibromnaphtalid zum grössten Theil, zunächst als bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver aus, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt und farblos erhalten werden kann. Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure wird die Verbindung leicht entacetylirt, und das so erhaltene Dibromnaphtylamin liefert beim Umkrystallisiren aus Petroläther schneeweisse, glänzende Krystalle, meistens Aggregate von feinen, seideglänzenden, strahlenförmig von einem Punkt aus gruppirten, langen Nadeln. Dieselben schmelzen bei 121° (uncorr.) und sind offenbar identisch mit dem von Lawson[1]) aus verschiedenen Diazocombinationen des β-Naphtylamins durch Einwirkung von Brom erhaltenen Dibrom-β-Naphtylamin. — Eine Brombestimmung führte zu folgendem Ergebniss:

	Ber. f. $C_{10}H_7Br_2N$:	Gefunden:
Br	53,1	52,9 %.

Das salzsaure Salz: $C_{10}H_7Br_2N.HCl$, erhält man am besten, indem man die Base einige Zeit mit conc. Salzsäure erwärmt, dann soviel Alkohol zugiebt, dass in der Hitze eine klare Lösung entsteht, und nun krystallisiren lässt. Das Salz bildet kleine, aus feinen Nädelchen gebildete, warzenförmige Aggregate, die sich beim Erhitzen etwa gegen 180° unter Zersetzung bräunen, ohne vorher zu schmelzen. Beim Zusammenkommen mit Wasser tritt Dissociation ein. Aus alkoholischer Salzsäurelösung aber lässt sich das Salz umkrystallisiren, und diese Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag des Platindoppelsalzes, der sich leicht wieder in der Flüssigkeit auflöst. Die Gesammthalogenbestimmung ergab:

	Ber. f. $C_{10}H_7Br_2N.HCl$:	Gefunden:
$(AgBr)_2 + AgCl$	153,9	153,5 %.

Die Monacetverbindung: $C_{10}H_5.\overset{1.\,6.}{Br_2}.\overset{2.}{NH}.CO.CH_3$, ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich, als das entsprechende Acetylderivat des Monobromnaphtalins. Sie krystallisirt in prachtvollen, farblosen Nadeln, welche bei 212° (uncorr.) schmelzen. (Lawson fand 208°.)

Durch anhaltendes Kochen mit Essigsäureanhydrid wird auch aus diesem Dibromnaphtalin

[1]) Ber. 18, 2424.

die Diacetylverbindung: $C_{10}H_5\overset{1.6.}{Br_2}.\overset{2.}{N}.(CO.CH_3)_2$, leicht erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol in prachtvoll ausgebildeten, farblosen, glasglänzenden Prismen und Säulen, welche bei 180° (uncorr.) schmelzen. Beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak wird zunächst eine Acetylgruppe herausgenommen, und es entsteht wieder die Monacetverbindung mit dem Schmelzp. 212°.

	Ber. f. $C_{10}H_5Br_2N.(COCH_3)_2$:	Gefunden:
C	43,63	43,25 %
H	2,86	3,36 „
Br	41,53	41,14 „.

Behufs der Ortsbestimmung der Bromatome für dieses bisher nicht definirte Bibrom-β-naphtylamin haben wir zunächst durch Oxydation desselben zu einer Monobromphtalsäure nachweisen können, dass das zweite Bromatom in dem nicht amidirten Kern des Naphtylamins enthalten ist. Zu dieser Oxydation wandten wir die von Claus[1]) und Dehne zuerst eingeführte Methode: Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,13) im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur (180°—200°), an. Nach etwa achtstündigem Erhitzen ist die Oxydation beendet, und aus der Reactionsmasse wird in befriedigender Ausbeute die β-Bromphtalsäure mit dem Schmelzp. 168° erhalten. Durch Ueberführen in das Anhydrid, welches in langen, bei 106° (uncorr.) schmelzenden Nadeln leicht durch Sublimation erhalten wird, ist dieselbe zweifellos als identisch mit der von Nourrisson[2]) zuerst synthetisch dargestellten (4) Bromphtalsäure festgestellt, und damit ist zugleich der Beweis geliefert, dass das zweite Bromatom in eine der β-Stellungen des nicht die Amidogruppe enthaltenden Ringes des Naphtalinkernes getreten ist. Gemäss der oben für die Monobromverbindung gebrauchten Bezeichnungsweise als (1) Brom- (2) naphtylamin würde also hiernach für das zweite Bromatom unseres Bibromnaphtylamins zwischen den Stellen 6 und 7 zu entscheiden sein. Um diese Entscheidung zu gewinnen, schien der einfachste Weg in der Eliminirung der Amidogruppe, d. h. in dem Aus-

---

[1]) Ber. 15, 320. [2]) Das. 20, 1016.

tausch derselben gegen Wasserstoff, gegeben. Denn da durch die Untersuchungen von Forsling[1]) das 1—7 Dibromnaphtalin (Schmelzp. 75°), sowie das 1—7 Dichlornaphtalin (Schmelzp. 62°) als zweifellos festgestellt betrachtet werden kann, nachdem Erdmann dasselbe Dichlornaphtalin aus der p-Chlorphenylparaconsäure erhalten hat, — so brauchte ja, um den gedachten Zweck zu erreichen, nur untersucht zu werden, ob das aus unserm Dibromnaphtylamin durch Entamidirung entstehende Dibromnaphtalin mit dem aus der Dahl'schen β-Naphtylamin-α-sulfonsäure dargestellten Dibromnaphtalin vom Schmelzp. 75° identisch ist oder nicht. Unsere Untersuchung hat ergeben, dass die beiden Dibromnaphtaline nicht identisch sind; und damit ist denn — wenigstens mit demselben Grad von Sicherheit, mit welchem für die andern Verbindungen die Stellung 1—7 als festgestellt gilt — für unsere Dibromverbindungen zu Gunsten der 1—6-Stellung der beiden Bromatome entschieden.

(1.6)Dibromnaphtalin.

Behufs Eliminirung der Amidogruppe aus dem Dibrom-β-naphtylamin vom Schmelzp. 121° wurden 10 Grm. desselben in 100 Grm. Alkohol gelöst, der Lösung ein Gemisch von 12 Grm. reiner Schwefelsäure und 60 Grm. Alkohol hinzugefügt, alsdann mit Eis bis auf 0° abgekühlt und nun tropfenweise unter beständigem Schütteln mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung versetzt. Die sogleich entstehende Diazoverbindung scheidet sich in Form eines gelben, krystallinischen Pulvers aus. Der Kolbeninhalt wurde jetzt einige Zeit hindurch sich selbst überlassen, darauf so lange zum Sieden erhitzt, als ein Entweichen von Stickstoff wahrzunehmen war, alsdann mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf der Destillation unterworfen. Die aus dem Destillat sich ausscheidenden Flocken wurden gesammelt und aus Weingeist umkrystallisirt.

Das auf diese Weise gewonnene Dibromnaphtalin bildet schöne, gelblichweisse Nädelchen vom Schmelzp. 61°. In Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther ist es leicht löslich.

[1]) Ber. 22, 1400.

Es ist dieses Dibromnaphtalin jedenfalls identisch mit dem zuerst von Jolin beobachteten Dibromnaphtalin vom Schmelzp. 60,5° — 61°; Jolin erhielt dasselbe durch Einwirkung von Brom auf Naphtalin in Schwefelkohlenstoff, hat aber eine Ortsbestimmung desselben nicht ausgeführt.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure nach der oben beschriebenen Methode lieferte dieses Dibromnaphtalin zunächst keinen ganz glatten Verlauf. Nach beendigter Einwirkung war in der Röhre eine grössere Menge eines harzigen Rückstandes ungelöst ausgeschieden, und nach dem Eindampfen der davon getrennten salpetersauren Flüssigkeit hinterblieb ebenfalls eine unkrystallinische, gelblichweise, saure Masse. Aus beiden Produkten liess sich auch durch Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln (Aether, Alkohol, Wasser) die Gewinnung einer reinen, krystallinischen Substanz nicht erzielen, vielmehr hinterblieb stets eine dickflüssige, ölartige Masse, die beim scharfen Eintrocknen auf dem Wasserbade harzartige Form annahm. Erst durch vorsichtiges Sublimiren der ganz getrockneten Masse liessen sich krystallinische Produkte gewinnen, und war eine Trennung zu erreichen. Zuerst sublimirte bei verhältnissmässig niedriger Temperatur das Anhydrid der (4) Bromterephtalsäure in langen Nadeln, die sich als solches durch ihren Schmelzp. von 106° und ihre Ueberführbarkeit in die charakteristischen, schönen Krystallaggregate des Säurehydrates vom Schmelzp. 168° unverkennbar definiren liessen. Als Rückstand bei der Sublimation hinterblieb in geringer Menge eine sehr schwer sublimirbare Säure, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Wasser in kleinen, warzenförmigen Krystallaggregaten vom Schmelzp. 178° (uncorr.) erhalten werden konnte. Offenbar ist diese Säure, deren nähere Untersuchung noch vorbehalten bleiben muss, die (3) Bromphtalsäure[1]); und somit erfolgt die Oxydation des (1—6) Dibromnaphtalins nicht in einheitlicher Weise, sondern während der Hauptmenge nach der in α-Stellung bromirte Naphtalinring der Oxydation anheimfällt, tritt in einem andern, wie es scheint geringeren Theil des Dibromnaphtalins die Oxydation für den β-ständig bromirten Ring ein.

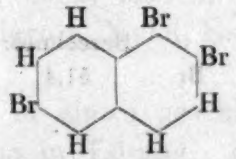
[1]) Näheres: Otto Philipson, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1890, S. 27 ff.

Die Diazotirung[1]) des (1—6) Dibrom-(2) Amidonaphtalins geht in salzsaurer Lösung bei 0° glatt vor sich, und aus der so erhaltenen gelben Lösung des Diazochlorides haben wir nach den gewöhnlichen Methoden die folgenden Verbindungen dargestellt:

(1—6) Dibromnaphtalin-(2) diazochlorid-Platinchlorid: $(C_{10}H_5Br_2N_2Cl)_2 . PtCl_4$, bildet einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,85	18,93 %.

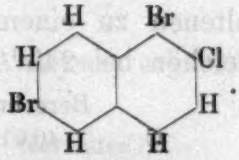
(1. 2. 6) Tribromnaphtalin:



Die gereinigte Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 118°, in Alkohol, Aether, Ligroïn leicht löslich, mit Wasserdampf schwer flüchtig: Sie sublimirt in langen, prachtvoll seideglänzenden, dünnen Nadeln von demselben Schmelzpunkt.

	Berechnet:	Gefunden:
C	32,8	32,5 %
H	1,3	1,8 „
Br	65,7	65,3 „

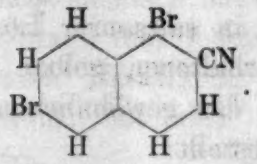
(1.6) Dibrom-(2) Chlornaphtalin:



Auch diese Verbindung ist nur schwer mit Wasserdämpfen übertreibbar und kann daher nicht wohl auf diesem Wege aus dem Rohprodukt gereinigt werden. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie lange, dünne, farblose Nadeln, die bei 102° (uncorr.) schmelzen. Ist die geschmolzene Masse rasch erkaltet, so zeigt sie den Schmelzp. 104°—105°.

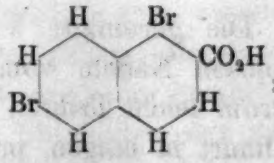
	Berechnet:	Gefunden:
Br	49,9	49,7 %
Cl	11,0	10,69 „.

[1]) Näheres: Otto Philipson, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1890, S. 27 ff.

(1.6) Dibrom-(2) Naphtonitril: 

Ebenfalls mit Wasserdampf nur wenig flüchtig, krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen, glänzenden Nadeln, die in Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht löslich sind und bei 178° (uncorr.) schmelzen. Denselben Schmelzqunkt zeigen die durch Sublimation erhaltenen feinen, verfilzten, schneeweissen Nadeln.

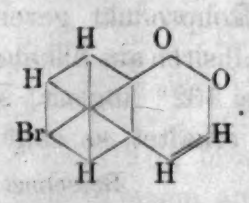
	Berechnet:	Gefunden:
Br	51,4	51,2 %.

(1.6) Dibrom-(2) Naphtoësäure: 

Zur Verseifung des Nitrils ist ein dreitägiges Kochen mit 10procent. Kalilauge nöthig. Die erhaltene Säure ist in Wasser, auch in kochendem kaum löslich, löst sich aber ziemlich leicht in Alkohol und krystallisirt aus dieser Lösung in farblosen, feinen Nädelchen, welche ebenso wie die durch Sublimation erhaltenen zu einem weissen Filz sich zusammenpressenden Nädelchen bei 245° (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet.	Gefunden:
C	40,01	39,45 %
H	1,82	2,60 „
Br	48,46	48,40 „.

---

(6) Brom-(1.2) Naphtochinon: 

Diese Verbindung wurde bei der Zersetzung der Lösung des Dibromnaphtalindiazochlorids mit Wasser statt des zunächst erwarteten Dibrom-β-Naphtols erhalten. — Zur Darstellung dieses Chinones verfährt man am besten in folgender Weise:

Die kalte Lösung des Dibromnaphtalindiazochlorids wird in kleinen Portionen in siedendes Wasser eingetragen, und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis vermittelst einer Lösung von β-naphtol-α-disulfonsaurem Natron keine Diazoverbindung mehr nachzuweisen ist. Alsdann wird die heisse Flüssigkeit von dem gebildeten rothen Farbstoff abfiltrirt, und letzterer noch wiederholt mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten scheiden sich aus diesen wässrigen Auszügen schöne, gelbe, federartig verzweigte Nädelchen aus. Dieselben bräunen sich beim Erhitzen schon bei etwa 100° und schmelzen gegen 150° unter Zersetzung. In Natronlauge sind sie nicht löslich, dagegen lösen sie sich in Weingeist, Aether, Ligroïn, Xylol, Essigsäure in der Wärme ziemlich leicht auf.

Mit wässriger schwefliger Säure in einem geschlossenen Gefäss einige Zeit erwärmt, gehen sie in Lösung. Aus der anfangs gelben, bald wasserhell werdenden Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten weisse, zarte Nädelchen aus. Die wässrige Lösung derselben wird durch Natronlauge intensiv grün, durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Das so erhaltene (6)Brom-(1.2)naphtohydrochinon besitzt unter gewöhnlichem Druck keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen etwa bei 250° ohne zu schmelzen. Es ist auch in Benzol und Chloroform in der Wärme löslich. Ammoniakalische Silbersalzlösung reducirt es schon in der Kälte.

Die mit dem Chinon ausgeführten Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Ber. f. $C_{10}H_5BrO_2$:	Gefunden:
C	50,6	50,43 %
H	2,1	2,24 „
Br	33,7	33,35 „.

Mit der eingehenderen Untersuchung dieses Brom-β-Naphtochinones (das mit dem von Zincke und Weltner[1]) durch Bromiren des β-Naphtochinones erhaltenen zweifellos nicht identisch ist) ebenso wie der andern vorher beschriebenen neuen Verbindungen ist Hr. Jaeck in meinem Laboratorium beschäftigt.

[1]) Ber. 19, 2495.

Tribrom-β-Naphtylamin.

Ein Produkt von dieser Zusammensetzung hatten wir bei den oben beschriebenen Versuchen einigemal in kleinen Mengen als Nebenprodukt erhalten. Man kann es aus dem (1) Brom- (2) naphtylamin sowohl, wie aus dem (1. 6) Dibrom- (2) naphtylamin durch Weiterbromiren leicht in grösseren Mengen gewinnen, doch ist dabei zu bemerken, dass immerhin die Einführung des dritten Bromatomes in das β-Naphtylamin unverkennbar wesentlich schwieriger, als die der beiden ersten Bromatome, erfolgt. — Am bequemsten geht man zu seiner Darstellung vom Monobromnaphtylamin aus, indem man dessen Chloroformlösung in der Kälte mit 2 Mol. Brom versetzt und dann bei mittlerer Temperatur so lange stehen lässt, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff beendet ist. Der nach dem Eindunsten dieser Lösung bleibende rothbraune Rückstand wird zunächst mit verdünntem Ammoniak behandelt und dann mit heissem Alkohol wiederholt ausgezogen. In diesem Lösungsmittel ist das Tribrom-β-naphtylamin nur sehr wenig löslich. Man erhält daher diese Verbindung aus dem beim Ausziehen mit Alkohol ungelöst gebliebenen Rückstand durch Umkrystallisiren aus Chloroform leicht rein.

Das Tribrom-β-naphtylamin krystallisirt namentlich aus Aetheralkohol in charakteristischen Formen, nämlich in kleinen, runden, weissen, warzenähnlichen Aggregaten, die bei 143° (uncorr.) schmelzen. In Alkohol und Petroläther ist es schwer löslich, in Aether und Chloroform dagegen löst es sich leicht.

	Ber. f. $C_{10}H_6Br_3N$:	Gefunden:
Br	63,13	62,67 %

Das Tribrom-β-naphtylamin scheint basische Eigenschaften nicht mehr zu besitzen, wenigstens haben wir Salze von ihm nicht darstellen können. — Dagegen kann die Acetylirung leicht ausgeführt werden.

Die Monoacetylverbindung: $C_{10}H_4Br_3.NH.CO.CH_3$, entsteht schon beim anhaltenden Kochen des Amines mit Eisessig. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, feinen, federartig gruppirten Nadeln, welche bei 250°—251° (uncorr.) schmelzen.

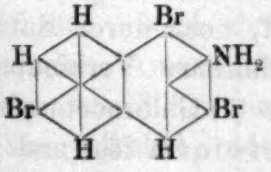
	Berechnet:	Gefunden:
Br	56,8	56,2 %.

Das Diacet-Tribrom-β-naphtalid:
$C_{10}H_4Br_3 . N(CO . CH_3)_2$,
wurde durch 8stündiges Kochen des Amines mit Acetanhydrid erhalten. Es bildet aus Alkohol krystallisirt Blättchen, die lamellenartig zu kleinen Rosetten gruppirt sind. Sein Schmelzp. ist 159° (uncorr.). Durch kurzes Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak wird ihm eine Acetylgruppe entzogen, und die Monacetverbindung vom Schmelzp. 250° erhalten.

	Ber. f. $C_{14}H_{10}Br_3NO_2$:	Gefunden:
C	36,21	36,22 %
H	2,2	2,60 „
Br	51,7	51,2 „.

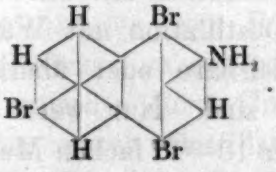
Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure im geschlossenen Rohr liefert das Tribromnaphtylamin in guter Ausbeute die β-Bromphtalsäure, deren Anhydrid beim Sublimiren des direct erhaltenen Oxydationsproduktes sofort in den schönen Nadeln mit dem Schmelzp. 106° erhalten wurde. — Da das Tribromnaphtylamin, wie erwähnt, direct aus dem (1—6) Dibromnaphtylamin durch Weiterbromiren erhalten wird, so geht hieraus hervor, dass der Eintritt des dritten Bromatomes wieder in den amidirten Ring des Naphtalinkernes erfolgt und man hat demnach zunächst für das Tribromnaphtylamin die Wahl zwischen den beiden folgenden Structurformeln:

I.



oder

II.



A priori hat wohl die Formel I die grössere Wahrscheinlichkeit für sich, und man hätte, wenn sich diese Formel bestätigen sollte, die interessante Thatsache zu verzeichnen, dass die Substitution des zur Amidogruppe in β-Orthostellung stehenden Wasserstoffs durch Brom in dritter Reihe gelingt. Die weiteren Untersuchungen zur definitiven Ortsbestimmung

des dritten Bromatomes setzen wir in Gemeinschaft mit Herrn Jaeck fort, und wir hoffen, namentlich durch das Studium der aus dem Tribrom-β-naphtylamin durch Umsetzung des Diazochlorids zu erwartenden Derivate, Dibrom-β-Chinon, Tribromnaphtalin und Tetrabromnaphtalin, zu dem gewünschten Ziel zu gelangen.

Im Anschluss an die im Vorstehenden beschriebenen Versuche über die Bromirung des β-Naphtylamins schien es von Interesse, festzustellen, ob die Chlorirung in analoger Weise erfolgt. Wie wir erwartet haben, hat sich herausgestellt, dass dieses nicht der Fall ist. — Allerdings erhält man, wenn in die mit Eis gekühlte Lösung von Acet-β-Naphtalid in dem 20fachen Gewicht Eisessig die berechnete Menge Chlor in langsamem Strom eingeleitet wird, in guter Ausbeute als Monochlorsubstitutionsprodukt das schon von Cleve dargestellte Acet-(1)Chlor-(2)Naphtalid von dem Schmelzp. 147°, aus dem durch Entacetyliren mittelst weingeistiger Salzsäure das bei 59° schmelzende o-α-Chlor-β-Naphtylamin abgeschieden wird; aber aus diesem durch weiteres Chloriren das der (1—6) Dibromverbindung entsprechende Dichlorderivat zu gewinnen, ist uns trotz der verschiedensten Versuche[1]) auf keine Weise gelungen. Soweit bei diesen Reactionen nicht unveränderte Monochlorverbindung wiedererhalten wird, konnten bei allen Versuchen nur ölförmige oder harzartige, bei lebhafterer Einwirkung des Chlores bis zur Schwarzfärbung veränderte Produkte gewonen werden, aus denen weder durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln, noch durch Destillation mit Wasserdampf, noch durch Sublimation krystallisirbare oder überhaupt definirbare Verbindungen zu isoliren sind. Nur wenn man das (1) Chloracetnaphtalid in etwa der 10—12fachen Menge Chloroform löst und in diese mit Eis gekühlte Lösung Chlor einleitet, lässt sich ein krystallinisches Produkt gewinnen, welches sich aber durch die Analysen als das

Tetrachloradditionsprodukt des Monochloracetnaphtalids: $C_{10}H_6Cl.NH.(CO.CH_3).Cl_4$

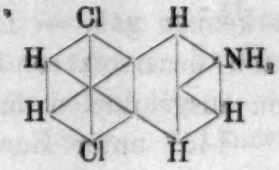
---

[1]) Vergl. Otto Philipson: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1890, S. 42 ff.

zu erkennen gab. — Diese Verbindung kann aus Aether oder Aceton unzersetzt umkrystallisirt werden und krystallisirt in schön ausgebildeten, farblosen Säulen oder Nadeln, welche bei 140°—145° unter Zersetzung schmelzen. Aus Alkohol oder Chloroform lassen sie sich nicht umkrystallisiren, sondern zersetzen sich dabei unter Salzsäureentwicklung zu einer roth bis braun gefärbten, ölartigen Masse. Offenbar entsteht bei dieser Zersetzung zunächst ein Trichlor-β-naphtylamin, doch ist es uns bisher nicht gelungen, dasselbe in fassbarer Form zu isoliren. Unsere Versuche sind jedoch noch nicht abgeschlossen. Die Analyse des Tetrachloradditionsproduktes ergab folgendes Resultat:

	Ber. f. $C_{12}H_{10}Cl_5NO$:	Gefunden:
C	39,84	40,07 %
H	2,7	3,19 „
Cl	49,05	49,09 %—48,99 %.

Ein wesentlich anderes höchst interessantes Resultat wird erhalten, wenn die Chlorirung in Schwefelsäure vorgenommen wird. Neutrales schwefelsaures β-Naphtylamin wird in dem 50 fachen Gewicht 80 procent. Schwefelsäure suspendirt, und in das mit Eis gekühlte Gemisch die auf 2 Mol. Chlor berechnete Menge dieses Gases eingeleitet. Das anfangs farblose Naphtylaminsulfat nimmt dabei unter lebhafter Entwicklung von salzsaurem Gas eine citronengelbe Farbe an. Nach beendigter Reaction wird die ganze Reactionsmasse in Eiswasser gegossen, wobei das Gelöste in Form gelblichweisser Flocken ausgeschieden wird. Nach dem Filtriren ist der feste Rückstand mit schwachem Ammoniakwasser vollständig zu entsäuern, und dann kann das Chlorirungsprodukt entweder durch Umkrystallisiren aus Alkohol, oder einfacher durch Destillation mit Wasserdampf leicht rein erhalten werden. Aus beiden Produkten erhält man beim Krystallisiren aus Petroläther lange, feine Nadeln, die im ganz reinen Zustand farblos sind, sich aber bald völlig färben und constant bei 96° (uncorr.) schmelzen. Die Analyse liess sie als ein Dichlornaphtylamin erkennen, und die bereits ausgeführte unten beschriebene Ortsbestimmung hat dasselbe als das

(5—8) Dichlor-(2) Naphtylamin: 

ergeben.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	33,45	33,00 %.

Durch Kochen mit Eisessig, dem etwas Essigsäureanhydrid zugesetzt ist, wird die

Acetylverbindung: $C_{10}H_5.\overset{5.8.}{Cl_2}.\overset{2.}{N}H.CO.CH_3$, erhalten. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen, grossen Säulen vom Schmelzp. 209° (uncorr.)

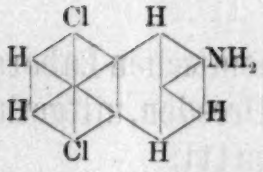
	Berechnet:	Gefunden:
Cl	27,9	27,42 %.

Beim Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff liefert das beschriebene Dichlornaphtylamin in glatter Reaction das (1—4) Dichlornaphtalin vom Schmelzp. 68°. — Zur Ausführung der Reaction wurden 5 Grm. des Dichloramins in 100 Grm. absolutem Alkohol gelöst und sodann 5 Grm. reines Schwefelsäurehydrat zugegeben. Dadurch wird die gelöste Base fast vollständig als Sulfat in Form eines feinen Krystallbreies ausgeschieden und in dieses breiartige Gemisch trägt man nun eine concentrirte Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit unter guter Abkühlung tropfenweise ein. Nach mehrstündigem Stehen wird dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Entwicklung von Stickstoff beendigt ist, und endlich das durch Wasser abgeschiedene Dichlornaphtalin durch Uebertreiben mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	36,01	35,61 %.

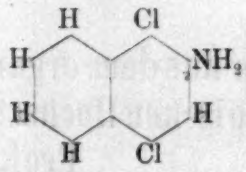
Ist durch diese Ueberführung in das bei 68° schmelzende Dichlornaphtalin die Parastellung der zwei Chloratome zu einander für das Dichlor-β-Naphtalin bewiesen, so könnte man danach noch zweifelhaft sein, ob den Chloratomen die beiden α-Stellen in dem amidirten oder in dem andern Ring des Naphtylaminkernes zuzuschreiben sind. Von den beiden hiernach möglichen Formeln:

I.



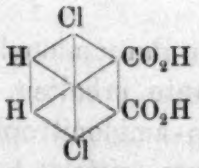
oder

II.



hat der Versuch zu Gunsten der Formel I entschieden, indem bei der Oxydation des Dichlornaphtylamins mittelst verdünnter Salpetersäure im geschlossenen Rohr Dichlorphtalsäure in verhältnissmässig glatter Reaction erhalten wurde. — Die in guter Ausbeute erhaltene:

(3.6)Dichlorphtalsäure[1]):



haben wir aus wässriger Lösung in schwach gelbgefärbten, derben, ineinander verwachsenen Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt in Folge der Anhydridbildung nicht constant gefunden wurde. Dagegen wurde durch Sublimation das Anhydrid in vollkommen reinen, schneeweissen Krystallnädelchen erhalten, die den constanten Schmelzp. 183° (uncorr.) zeigen und bei der Chlorbestimmung zu folgendem Resultat führten.

	Ber. f. $C_8H_2Cl_2O_3$:	Gefunden:
Cl	32,69	32,2 %.

Wir haben das (5—8) Dichlor- (2) Naphtylamin auch durch Ersetzen der Amidogruppe durch Chlor in das

(2.5.8)Trichlornaphtalin übergeführt und die letztere Verbindung in bei 69° schmelzenden Krystallen erhalten; doch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen, und ich behalte uns dieselben, ebenso wie die Untersuchungen über die Bromirung des β-Naphtylamins in schwefelsaurer Lösung und über die gleichen Reactionen mit (1)Brom- und (1) Chlor-β-Naphtylamin, hiermit vor.

Freiburg, December 1890.

---

[1]) Diese Säure, die zuerst von Faust, später auch von Guareschi dargestellt ist, ist mit der von Claus und Kautz aus dem Dichlor-o-Xylol dargestellten Dichlorphtalsäure, die zufällig bei 183° (uncorr.), deren Anhydrid aber bei 143° schmilzt, nicht identisch, während in Beilstein's Lehrb. 2. Aufl. 2, S. 1160 Identität beider angenommen ist.

Cl.

Arbeiten aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden, mitgetheilt von Prof. R. Schmitt.

III. Ueber m-Nitro-p-amidophenol und einige seiner Derivate;

von

Hermann Hähle.

Vom Paraamidophenol ausgehend kann man zwei Mononitroderivate erhalten, deren eines Hübner[1]) aus m-Nitrobenzoyl-p-amidonitrophenol durch Abspaltung von m-Nitrobenzoësäure mittelst kochender Sodalösung isolirte, ohne seine Constitution aufzuklären.

Nitrirt man Paraamidophenol als Diacetylverbindung, so resultirt eine Nitroverbindung, die mit der von Hübner beschriebenen nicht identisch ist und in Folgendem näher untersucht werden soll.

Grössere Mengen des bereits von Ladenburg[2]) erwähnten Diacetylparaamidophenols lassen sich bequem so darstellen, dass man im Wassesstoffstrom bei 130°—140° scharf getrocknetes, reines Paraamidophenol in die doppelte Menge Essigsäureanhydrid einträgt. Es tritt, besonders bei schwachem Erwärmen, eine heftige Reaction ein, die durch halbstündiges Erhitzen am Rückflusskühler zu Ende geführt wird.

Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge der Flüssigkeit wird der Rückstand in kaltes Wasser gegossen, in welchem sich das Diacetylparaamidophenol als schwach röthlich gefärbter, krystallinischer Körper abscheidet, der sich durch Aussüssen mit Wasser leicht von der anhaftenden Essigsäure befreien lässt. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser liefert bereits ein fast farbloses, in grossen Blättern krystallisirtes Präparat vom Schmelzpunkt 150°—151°. Auf diese Weise lieferten 50 Grm. Paraamidophenol 87,5 Grm. statt 87,6 Grm. Diacetylamidophenol.

---

[1]) Ann. Chem. 210, 381.

[2]) Ber. 9, 1528.

Nitrodiacetyl-p-amidophenol.

Man trägt einen Gewichtstheil Diacetylamidophenol in kleinen Portionen in die $1^1/_2$ fache Menge rother, rauchender Salpetersäure, die durch Eis gekühlt wird, unter fortwährendem Umrühren allmählich ein. Die Auflösung des Diacetylamidophenols in der Säure findet anfangs augenblicklich statt, während gegen Ende der Operation die Reaction träger wird und die letzten Theile sich erst nach längerem Umschwenken lösen. Dabei nimmt die Säure eine syrupöse Beschaffenheit an. Beim Eintragen derselben in eiskaltes Wasser scheidet sich der gelbe Nitrokörper sofort in quantitativer Menge ab.

Nach einmaligem Umkrystallisiren des Rohproduktes aus verdünntem Alkohol resultirten bereits völlig einheitliche, prachtvoll schwefelgelbe Prismen, die bei 146°—147° ohne Zersetzung schmelzen, aber beim Erhitzen im Fractionskolben unter starker Zersetzung bei 260° nur wenig Destillat liefern.

Sie lösen sich schwer in Wasser, leichter in Eisessig, Alkohol und Aether. Aus der alkoholischen Lösung wird der Nitrokörper durch Wasser gefällt.

Die Analyse ergab für $C_6H_3\begin{matrix}OCOCH_3\\NHCOCH_3\\NO_2\end{matrix}$:

	Gefunden:	Berechnet:
C	50,94	50,42 %
H	4,20	4,20 „
N	11,98	11,76 „

Nitro-p-amidophenol.

Die Ueberführung des Nitrodiacetyl-p-amidophenols in das Nitroamidophenol gelingt sehr leicht sowohl mit Alkalien als auch mit Säuren.

Versetzt man dasselbe mit überschüssigem Alkali, so färbt es sich sofort braun; lässt man das Gemisch stehen, so geht innerhalb 2—3 Stunden schon die völlige Abspaltung der Acetylgruppen vor sich. Das Ende der Reaction lässt sich sehr gut daran erkennen, dass die Lösung eine rein purpurviolette Färbung, herrührend von gebildetem Nitroamidophenolnatrium, resp. -kalium, annimmt, die sich nicht weiter verändert.

Bei Umsetzung grösserer Mengen empfiehlt es sich, dieselbe in der Kochhitze vorzunehmen. Der Gefahr, durch kochendes Alkali eine Abspaltung der Amidogruppe herbeizuführen, entgeht man sehr leicht, indem man jeden Ueberschuss an Alkali vermeidet. 5 Grm. Nitrodiacetyl-p-amidophenol mit 63 Ccm. Normalnatronlauge bis zu bleibender Violettfärbung gekocht und dann mit der entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure gefällt, lieferten statt 3,2 Grm. 3 Grm. Nitroamidophenol, das als prachtvoll zinnoberrother Niederschlag ausfällt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus Aether resultirten dunkelrothe, zu concentrischen Gruppen vereinigte Prismen mit grünem Flächenschimmer vom Schmelzpunkt 148°.

Das Nitroamidophenol löst sich in Wasser mit orangerother Farbe, die auf Zusatz von Säure in Hellgelb übergeht und durch Alkalien einen intensiv purpurvioletten Ton annimmt. Es ist ferner löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Beim Versuche, es zu destilliren, verpuffte die ganze Masse, wenig über den Schmelzpunkt erhitzt. Nach der Methode von Weith[1]) lässt es sich leicht durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali in den entsprechenden Diphenylthioharnstoff, mit Chlorkohlenoxydlösung in Chloroform geschüttelt, in den betreffenden Harnstoff (orangegelbe Prismen) überführen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 18,30 %, berechnet 18,2 %.

Aus heissem Wasser krystallisirt das Nitroamidophenol in grossen, dunkelrothen, grünschimmernden Prismen mit einem Molekül Krystallwasser, das der pulverisirten Substanz über Schwefelsäure wieder vollkommen entzogen wird.

Eine Wasserbestimmung ergab 10,36 %, $C_6H_3\begin{matrix}OH\\NO_2\\NH_2\end{matrix}$ + aq. verlangt 10,46 %.

Nitroamidophenolchlorhydrat

erhält man am besten, wenn man zu kochender, rauchender Salzsäure das Diacetylnitroamidophenol in kleinen Portionen

[1]) Ber. 6, 967.

hinzufügt, wobei jedesmal ein heftiges Aufschäumen und während des Kochens deutlicher Geruch nach Essigsäure zu bemerken ist. Beim Erkalten der Lösung, aus welcher sich theilweise schon in der Hitze salzsaures Nitroamidophenol ausscheidet, krystallisirt letzteres in farblosen, zu Gruppen vereinigten Blättchen oder Prismen aus. Das Salz ist ausserordentlich empfindlich gegen Wasser und Wärme. Beide spalten es sofort unter intensiver Rothfärbung in seine Componenten. Aus seiner Lösung in kochendem Wasser krystallisirt die freie Base in grossen Prismen aus. Uebergiesst man es mit käuflichem, absoluten Alkohol, so färbt es infolge partieller Salzsäureabspaltung diesen schön orangeroth, während die Hauptmasse des Salzes unzersetzt in Alkohol suspendirt bleibt.

Die Chlorbestimmung ergab 18,71 % Cl, berechnet 18,63 %.

Schwefelsaures Nitroamidophenol.

Raucht man die Salzsäure des Nitroamidophenolchlorhydrats durch Zusatz von englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade ab, so resultirt eine syrupöse Masse, aus welcher sich nach längerer Zeit schwach gelb gefärbte, wohl ausgebildete Rhomboëder des schwefelsauren Nitroamidophenols abscheiden. Dieses Salz ist ebenso empfindlich gegen Wasser als das Chlorhydrat.

Nitroamidophenolkalium

bildet sich beim Auflösen des Phenols in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge. Beim Verdunsten der violett gefärbten Lösung scheidet sich das in Wasser sehr lösliche Kaliumsalz in dunkeln Nadeln aus. Die Lösung ist selbst bei starker Verdünnung noch intensiv roth gefärbt. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und zersetzt sich beim Trocknen zu einer schwarzen Masse. Säuren spalten es sofort in seine Cemponenten.

Nitroamidophenoltetramethylammonium

entsteht beim Vereinigen äquivalenter Mengen des Nitroamidophenols und Tetramethylammonhydroxyds in wässriger Lösung

als dunkler Syrup, der bald im luftleeren Exsiccator zu concentrisch gruppirten, dunkelvioletten Prismen mit grünem Flächenschimmer erstarrt, die sich leicht in Alkohol und Wasser, nicht in Aether lösen, beim Erhitzen, selbst im Wasserstoffstrom, unter starker Verkohlung massenhaft Trimethylamin entwickeln, während aus dem unansehnlichen Rückstand mit Wasserdämpfen eine geringe Menge des im Folgenden beschriebenen Methyläthers erhalten werden kann.

Nitro-p-anisidin

stellt nach wiederholter Krystallisation aus Wasser und Alkohol dunkelrothe Prismen (die leicht zu Blättchen zusammentreten) vom Schmelzpunkt 123° dar, die sich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig in Benzol lösen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

C	49,60 %
H	4,76 „
N	17,09 „.

			Berechnet:
Für C_6H_3	OCH_3	C	50,00 %
	NO_2	H	4,76 „
	NH_2	N	16,67 „.

Nitro-p-acetanisidid,

die Acetverbindung des eben beschriebenen Aethers, krystallisirt in orangegelben Prismen vom Schmelzp. 115°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und heissem Wasser, schwer in kaltem.

Nitro-p-anisidinchlorhydrat

lässt sich wegen seiner ausserordentlichen Empfindlichkeit gegen Wasser am besten durch Fällen einer Lösung der Base in Benzol mit trocknem Chlorwasserstoffgas erhalten. Das Salz bildet farblose, mikroskopische Prismen, die selbst beim schnellsten Operiren unter Salzsäureverlust sich gelblich oder röthlich färben und, mit den verschiedensten Lösungsmitteln

in Berührung gebracht, sofort in ihre Componenten zerfallen, sofern die betreffende Flüssigkeit nicht absolut wasserfrei ist.

Eine Chlorbestimmung ergab 16,82 %, $C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\NO_2\\NH_2.HCl\end{matrix}$ verlangt 17,31 %.

Constitution des Nitroamidophenols.

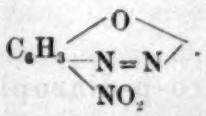
Behufs Ortsbestimmung der in das Paraamidophenol eingeführten Nitrogruppe war es am vortheilhaftesten, durch Diazotiren und Substitution der Diazogruppe durch Wasserstoff aus dem Nitroamidophenol ein Nitrophenol darzustellen, welches entweder Ortho- oder Metanitrophenol sein musste.

Nitro-p-diazophenol.

Die Umwandlung des Nitroamidophenols in das entsprechende Nitrodiazophenol erfolgt am einfachsten und besten, wenn man das Nitroamidophenolchlorhydrat mit Alkohol anrührt, etwas rauchende Salzsäure zusetzt, um die durch Alkohol veranlasste partielle Zersetzung des Salzes zu verhindern und dann salpetrige Säure gasförmig unter guter Kühlung einwirken lässt. Dabei verwandelt sich das schwere Salz, das anfangs beim Umschwenken des Gefässes rasch zu Boden sinkt, in kurzer Zeit in eine voluminöse, schwach gelblich gefärbte Masse von weit geringerem specifischen Gewicht. Bei Anwendung von 99procent. Alkohol fällt der grösste Theil des entstehenden Reactionsproduktes sofort aus, der Rest wird auf Zusatz von Aether abgeschieden. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Aether hinterbleibt eine fast farblose Verbindung, die einen Stich ins Gelbe zeigt und aus mikroskopischen Prismen besteht. Die Unlöslichkeit in Aether, die massenhafte Stickstoffentwicklung beim Behandeln mit verdünnten Säuren und Alkohol, sowie die starke Salzsäureentwicklung beim Uebergiessen des Reactionsproduktes mit concentrirter Schwefelsäure sprechen dafür, dass dasselbe als Nitrodiazophenolchlorid zu bezeichnen ist und ihm die Formel $C_6H_3\begin{matrix}OH\\NO_2\\N=NCl\end{matrix}$ zukommt. Eine Bestätigung

derselben durch die Analyse scheiterte an der leichten Zersetzlichkeit dieses Körpers.

Das Nitrodiazophenolchlorid stellt im trocknen Zustande ein leicht stäubendes, stark zum Niessen reizendes Pulver dar, das im Schmelzröhrchen bei 126°—129° verpufft. Mit Wasser liefert es eine gelbe Lösung, die sich beim Aufbewahren, schneller bei schwachem Erwärmen, allmählich trübt, ohne dass eine entsprechende Stickstoffentwicklung beobachtet werden konnte. Dabei erfolgt die Abscheidung eines gelben Körpers, der sich leicht mit Aether ausschütteln lässt, beim Verdunsten derselben aber stets als unkrystallinische, ölige Masse zurückbleibt. Vermuthlich liegt in ihm eine freie Diazoverbindung folgender Constitution vor:



Die Ueberführung des Nitrodiazophenols in eine Azoverbindung gelingt leicht mittelst Dimethylanilin und Resorcin:

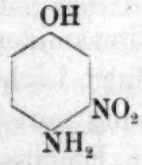
Versetzt man z. B. die Lösung des Nitrodiazophenolchlorids in verdünntem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylanilin, so bildet sich momentan ein braunrother Farbstoff, der auf Zusatz von Salzsäure in ein dem salzsauren Amidoazobenzol in der Nüance ähnliches Pfirsichblüthroth, doch von grösser Farbenschönheit, übergeht.

Vereinigt man ferner eine Lösung des Nitrodiazophenolchlorids mit alkalischer Resorcinlösung, so entsteht augenblicklich eine prachtvoll braunrothe Lösung, aus welcher mittelst Salzsäure ein gleich gefärbter Niederschlag, leicht löslich in Aether, ausfällt.

Löst man das Nitrodiazophenolchlorid in bromhaltiger Bromwasserstoffsäure, so fällt beim Rühren, besser auf Zusatz von Alkohol und Aether, ein in mikroskopischen, gelben, glänzenden Prismen krystallisirtes Perbromid aus, das bei 115° bis 116° sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung und starker Bräunung zersetzt. Auf dem Platinblech verpufft das Nitrodiazophenolchlorid, ebenso sein Perbromid, nur schwach. Letzteres riecht stark nach Brom und bräunt sich an der Luft unter Verlust von Brom, welches ihm auch durch Auswaschen mit Aether entzogen wird.

Ersetzung der Diazogruppe durch Wasserstoff.

Die Umwandlung des Nitrodiazophenolchlorids in Nitrophenol gelingt sehr leicht, wenn man nach dem Verfahren von R. Schmitt[1]) die trockne Diazoverbindung mit überschüssigem absoluten Alkohol unter dem um 30—40 Mm. Quecksilbersäule erhöhten Atmosphärendruck erhitzt. Schon bei etwa 30° beginnt eine heftige Stickstoffentwicklung und das übergehende Destillat riecht stark nach Aldehyd. Nachdem die Zersetzung beendet war, wurde die alkoholische Lösung eingedampft und der ölartige Rückstand, der nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen war, zweimal aus Aether umkrystallisirt. Das Produkt erstarrte ziemlich schnell im Vacuum zu wohl ausgebildeten gelben Prismen vom Schmelzp. 95°—96°, die sich ganz und gar identisch mit Metanitrophenol erwiesen. Aus dieser Thatsache geht hervor, dass bei der Nitrirung die Amidgruppe den „orientirenden Einfluss“ auf die Nitrogruppe ausübt und das beschriebene Nitroamidophenol als m-Nitro-p-amidophenol:



bezeichnet werden muss, während das von Hübner[2]) dargestellte Isomere hiernach als o-Nitro-p-amidophenol anzusehen ist.

Im Anschluss an diese Umsetzung sei noch eine merkwürdige Reaction erwähnt, die das Nitrodiazophenolchlorid beim Kochen mit Säuren zeigt. Mehrere Versuche, auf diese Weise zum Nitrohydrochinon zu gelangen, scheiterten an der Thatsache, dass das Reactionsprodukt lediglich aus Metanitrophenol bestand und dieser für die Phenolbildung so charakteristische Process nur eine Wasserstoffsubstitution zur Folge gehabt hatte. Dieselbe Erscheinung konnte beim Kochen des Perbromids mit Alkohol beobachtet werden; es entstand nicht

[1]) Ann. Chem. **120**, 153. [2]) Das. **210**, 381.

das erhoffte Bromnitrophenol, sondern Metanitrophenol. Auf derartige Unregelmässigkeiten bei der Zersetzung von Diazoverbindungen ist in neuerer Zeit wieder von Pukall[1]) und besonders für die Diazobenzoësäuren von Griess[2]) in einer seiner letzten Arbeiten hingewiesen worden.

Eine grössere Reihe von Versuchen, durch Einwirkung von Chlorkalksolution auf eine wässrige Lösung von Nitroamidophenolchlorhydrat ein entsprechendes Nitrochinonchlorimid herzustellen, lieferte, trotz mannigfachster Variation der Reactionsbedingungen, ein so überaus zersetzliches und wenig zugängliches Produkt, dass die Darstellung des gewünschten Körpers auf diesem Wege unmöglich ist. Die geringe Beständigkeit einer solchen Verbindung ist nur dem, wie es scheint, oxydirenden Einfluss der Nitrogruppe zuzuschreiben, während halogensubstituirte Chlorimide, wie Mono-, Di- und Trichlorchinonimid, das einfache Chinonchlorimid an Beständigkeit übertreffen.

m-p-Diamidophenol.

Die Reduction des Nitroamidophenols zu dem entsprechenden Diamidophenol gelingt leicht mit Zinn und Salzsäure. Die vom Zinn befreite Lösung muss wegen ihrer Empfindlichkeit gegen den oxydirenden Einfluss der Luft, der sich auch schon beim Zinndoppelsalz geltend macht, im Kolben unter Einleiten von Schwefelwasserstoff eingeengt werden. Das auskrystallisirte Salz wurde durch Waschen mit concentrirter Salzsäure gereinigt und über Kalk getrocknet. Versetzt man die wässrige Lösung desselben mit Schwefelammonium, so scheidet sich die freie Base in farblosen, mikroskopischen Prismen ab, die sich leicht in Wasser lösen und durch Oxydation an der Luft einen braunen Farbstoff bilden, der auf Zusatz von Salzsäure mit carmoisinrother Farbe sich löst. Letzterer entsteht auch beim Oxydiren des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid und kann jedenfalls als Derivat des bei der Oxydation von Orthophenylendiamin von Griess[3]) zuerst erhal-

[1]) Ber. 20, 1136. [2]) Das. 21, 978.
[3]) Dies. Journ. [2] 3, 144.

tenen, später von Wiesinger[1]) untersuchten Farbstoffs angesehen werden, der jetzt von O. Fischer und E. Hepp[2]) als ein substituirtes Phenazin erkannt worden ist.

Das salzsaure Diamidophenol zeigt ferner die von Ladenburg[3]) als hervorragendes Merkmal für Orthodiamine angegebene, auf der Bildung sogenannter Aldehydinbasen beruhende Reaction, beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf ca. 100° Salzsäure zu entwickeln.

Das m-p-Diamidophenolchlorhydrat ist zuerst von Köhler[4]) durch Erhitzen von m-Amido-p-äthoxylphenylurethan mit rauchender Salzsäure auf 130° dargestellt worden.

Das freie Diamidophenol schmilzt bei 167°—168° unter starker Zersetzung.

Schwefelsaures Diamidophenol resultirt, wenn man aus Diamidophenolchlorhydrat die Salzsäure mittelst englischer Schwefelsäure vollkommen abraucht, als eine kobaltblaue, firnissartige Masse, die auf Wasserzusatz krystallinische Structur annimmt. Ueberschichtet man die wässrige Lösung des schwefelsauren Salzes mit absolutem Alkohol, so scheidet es sich bald in schwach hellblau gefärbten rhombischen Tafeln ab, die beim Trocknen über Schwefelsäure farblos werden. Es ist leicht löslich in heissem, schwerer in kaltem Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung zeigt oxydirenden Einflüssen gegenüber dieselben Erscheinungen wie das salzsaure Salz.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$C_6H_3\overset{OH}{\underset{(NH_2)_2}{}} . H_2SO_4$$

und ergab 14,31 % S, verlangt 14,41 %.

Triacetyldiamidophenol gewinnt man durch Kochen von Diamidophenol mit Essigsäureanhydrid und Eintragen der dunkel gefärbten Lösung in Wasser, wobei sich eine zähe Masse abscheidet, die erst nach mehrtägigem Stehen unter Wasser fest wird und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus

[1]) Ann. Chem. 224, 353.
[2]) Ber. 22, 355. [3]) Das. 11, 600 u. 1650.
[4]) Dies. Journ. [2] 29, 269.

verdünntem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, hellgelbe rhombische Tafeln vom Schmelzpunkte 135°—136° liefert. Dieselben lösen sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

Die Verbrennung ergab 57,38% C und 5,86% H; $C_6H_3\begin{matrix}OCOCH_3\\(NHCOCH_3)_2\end{matrix}$ verlangt 57,60% C und 5,66% H.

m-p-Diamidoanisolchlorhydrat.

Durch Reduction von m-Nitro-p-anisidin mit Zinn und Salzsäure resultirt nach dem Entzinnen und Einengen der Lösung ein gegen die Oxydation äusserst empfindliches Salz, das durch wiederholtes Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Aether in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten wird. Es löst sich leicht unter starker Bräunung in Wasser und liefert beim Oxydiren ebenfalls einen rothen Farbstoff. Beim Aufbewahren zersetzt es sich zu huminösen Massen. Es bildet sich auch beim Reduciren von Metanitroparaacetanisid, doch ist die Ausbeute in diesem Falle keine ergiebige, da letztere Verbindung als Orthonitrosäureanilid durch nascirenden Wasserstoff zum Theil in eine Anhydrobase übergeführt wird.

Metanitroparajodphenol.

Zu einer überraschend glatten Umsetzung gestaltet sich die Substitution der Amidogruppe durch Jod, wenn man nach einer Angabe von R. Schmitt[1]), die Darstellung von Jodphenolen aus Diazophenolen betreffend, das Nitrodiazophenolchlorid mit Jodwasserstoff behandelt. Die Einwirkung ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig und die Jodausscheidung ziemlich bedeutend, während die Reaction fast quantitativ verläuft, wenn man die Diazoverbindung in kleinen Portionen allmählich in die entsprechende Menge eiskalter Jodwasserstoffsäure einträgt. Nachdem der letzte Rest des Stickstoffs durch schwaches Erwärmen aus der Flüssigkeit vertrieben ist, fällt man das Nitrojodphenol mit Wasser und krystallisirt es 2—3 Mal aus letzterem um.

[1]) Ber. 1, 68.

20 Grm. Nitrodiazophenolchlorid ergaben 22,5 Grm. statt 26,3 Grm. Nitrojodphenol.

In Folge der Constitution des seiner Entstehung zu Grunde liegenden Nitrodiazophenols muss die neue Verbindung als m-Nitro-p-jodphenol bezeichnet werden. Ein vom Metanitrophenol abgeleitetes Nitrojodphenol ist noch nicht dargestellt worden.

Dasselbe krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzp. 156°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verbreitet es stark zum Husten reizende Dämpfe und zersetzt sich beim Destilliren gänzlich unter beträchtlicher Abscheidung von Jod. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig, ebenso in Alkalien und kochender Sodalösung, woraus es durch Säuren wieder gefällt wird. Es ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Die Analyse bestätigte die Formel: $C_6H_3\overset{OH}{\underset{J}{}}NO_2$, gefunden wurden 48,06 % J statt 47,93 %.

Unterwirft man genau nach Körner's[1]) Vorschrift das Nitrojodphenol einer Kalischmelze, so entsteht unter vorübergehendem starken Aufschäumen ein Reactionsprodukt, das beim Ansäuern seiner wässrigen Lösung kräftige Entwicklung von salpetriger Säure und dadurch bedingte Jodausscheidung zeigt. Es erfolgt demnach bei dieser Umsetzung gleichzeitig eine Abspaltung von Jod und der Nitrogruppe, so dass eigentlich als Resultat derselben Oxyhydrochinon gewonnen werden müsste. Die von Barth und Schreder[2]) bereits erwähnte überaus grosse Empfindlichkeit dieses Körpers gegen Oxydation verhinderte jedoch im vorliegenden Falle eine scharfe Trennung dieses Trioxybenzols.

Im Anschluss an eine Beobachtung Körner's, nach welcher Brom, das sich in Orthostellung zu einer Nitrogruppe befindet, leicht durch Kochen der betreffenden Verbindung mit alkoholischem Kali durch ein Hydroxyl ersetzt werden kann, wurde

---

[1]) Z. Chem. 2, 151.

[2]) Mon. Chem. 4, 176—181.

Jodnitrophenol längere Zeit derselben Einwirkung unterworfen. Der Erfolg derselben war merkwürdiger Weise die Bildung von Metanitrophenol, das durch den Schmelzp. 96°, ferner durch die Analyse erkannt wurde:

	Gefunden:	Berechnet:
C	51,72	51,79 %
H	4,06	4,31 „

m-Nitro-p-jodphenolkalium lässt sich in prachtvollen orangerothen Prismen erhalten, wenn man Nitrojodphenol mit der äquivalenten Menge einer alkoholischen Kalilauge im Vacuum verdunstet. Es verwittert ausserordentlich schnell an der Luft, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und wird durch Säuren sofort zerlegt.

m-Nitro-p-jodphenolsilber fällt beim Vereinigen einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat als scharlachrother Niederschlag, der aus mikroskopischen Prismen besteht, äusserst schwer löslich in Alkohol und Wasser ist und beim Versuche, ihn aus genannten Lösungsmitteln umzukrystallisiren, sich partiell unter Schwärzung zersetzt. Das Salz verpufft beim Erhitzen, löst sich in Ammoniak und wird durch Säuren sofort zerlegt.

Es enthält 29,03 % Ag, gefunden 28,87 %.

m-Nitro-p-jodphenetol entsteht quantitativ beim Umsetzen des beschriebenen Silbersalzes mit Jodäthyl. Dabei ist die Reaction so heftig, dass sie durch Zusatz von Alkohol oder Aether gemindert werden muss. Es krystallisirt in hellgelben mikroskopischen Nadeln, die bei 63,5° schmelzen und über 320° unter schwacher Jodausscheidung destilliren. Beim Reiben zwischen den Fingern entwickelt der Aether einen schwach aromatischen Geruch, beim Destilliren aber stark zum Husten reizende Dämpfe. Das Nitrojodphenetol löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser und schmilzt unter demselben zu einer gelben Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und flüchtig mit Wasserdämpfen.

Die Analyse lieferte: 32,66% C und 2,96% H.

Berechnet: 32,76% C und 2,73% H für $C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\NO_2\\J\end{matrix}$.

m-Nitro-p-jodphenylacetat ist das Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid auf Nitrojodphenol nach halbstündigem Kochen am Rückflusskühler. Die erhaltene Lösung erstarrt auf Zugabe von Wasser zu einem festen Kuchen, der durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schwach gelblich gefärbte Nadeln liefert, die bei 107,5° schmelzen und bei 260° unter starker Zersetzung zu sieden beginnen.

Der Ester löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und ist flüchtig mit Wasserdämpfen, doch in schwächerem Maasse als der Aethyläther.

Sowohl durch Kochen mit Natronlauge als auch durch Erhitzen mit 20procent. oder concentrirter Salzsäure lässt er sich in glatter Weise verseifen.

Die Verbrennung ergab: 31,54% C und 2,56% H.

$C_6H_3\begin{matrix}OCOCH_3\\NO_2\\J\end{matrix}$ verlangt 31,27% C und 1,95% H.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von Prof. Nencki in Bern.

I. Zur Kenntniss der Guanamine;

von

Carl Haaf.

In den Berichten der d. chem. Gesellsch. zu Berlin[1]) hat M. Nencki eine homologe Reihe basischer Körper — der Guanamine — beschrieben, die durch Erhitzen der Guanidinsalze mit den einbasischen Fettsäuren auf 220°—230° entstehen und deren Bildung durch die allgemeine Gleichung:

$$(C_nH_{2n}O_2CN_3H_5)_3 = C_{n+2}H_{2n+3}N_5 + 4NH_3 + 2(C_nH_{2n}O_2) + CO_2,$$

ausgedrückt wird.

[1]) Bd. 7, 776 u. 1584; 9, 228.

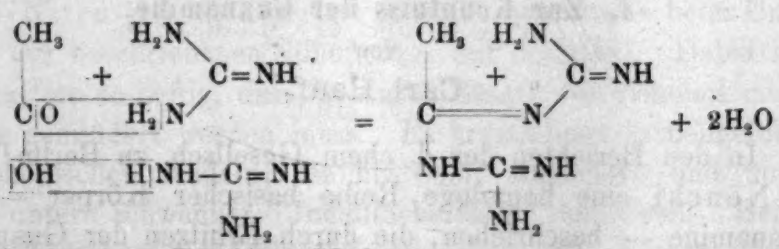
Bei dem ersten Gliede dieser Reihe, dem Formoguanamin $C_3N_5H_5$, entsteht noch in Folge secundärer Spaltung der Ameisensäure Kohlenoxyd, so dass die Zersetzung des ameisensauren Guanidins bei 220°—230° sich in folgender Weise formuliren lässt:

$$(CN_3H_5 . CHOOH)_3 = C_3N_5H_5 + 4H_3N + 2H_2O + 2CO + CO_2.$$

Von Nencki wurden so die Guanamine der Ameisensäure, der Essigsäure, der normalen und Isobuttersäure und von Bandrowski[1]) die der Isovaleriansäure und der normalen Capronsäure dargestellt.

Die Guanamine sind leicht krystallisirende schwache Basen, die mit Säuren und mit Metallsalzen, wie Silbernitrat, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, schön krystallisirende Verbindungen eingehen. In Wasser sind sie wenig löslich, und im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit ab, je höher der Kohlenstoffgehalt dieser Basen ist. Nencki hat das Verhalten, speciell des Acetoguanamins, gegenüber oxydirenden und hydrolytischen Agentien näher untersucht und dabei eine Reihe Umwandlungsprodukte erhalten, die die Aufklärung der chemischen Natur dieser Basen ermöglichten. Von Weith[2]) wurde dann ihre Constitution richtig erkannt. Sie entsprechen den von A. W. Hofmann entdeckten Basen, welche durch Einwirkung von primären Aminen auf Säuren sich bilden.

Die Entstehung des Acetoguanamins z. B. wird von Weith durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

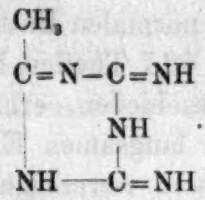


Essigsäure + 2 Guanidinmoleküle

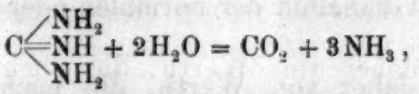
Durch Abspaltung von Ammoniak aus dem zunächst entstandenen Reactionsprodukt bildet sich das Acetoguanamin:

---

[1]) Ber. 9, 240. [2]) Das. 1876, S. 458.



Nach diesen beiden Gleichungen entstehen neben Acetoguanamin zwei Moleküle Wasser und ein Molekül Ammoniak. Bei der hohen Hitze wirkt sodann das Wasser auf ein drittes Guanidinmolekül im Sinne folgender Gleichung:



wodurch dann die Bildung der Kohlensäure erklärt und der Verlauf der obengenannten Gleichung:

$$(C_nH_{2n}O_2CN_3H_5)_3 = C_{n+2}H_{2n+3}N_5 + 4NH_3 + 2(C_nH_{2n}O_2) + CO_2$$

entspricht.

Wie das Acetoguanamin das Radikal $\begin{matrix}CH_3\\|\\C\end{matrix}$ = Aethenyl enthält, so findet sich in dem Formoguanamin das Radikal CH = Methenyl und die entsprechenden Radikale in den kohlenstoffreicheren Homologen der Guanamine.

Wie schon erwähnt, sind die Guanamine durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet, und ist die Krystallform der einzelnen Basen verschieden; ihre Bildung geht mit grosser Leichtigkeit vor sich. Es genügen 1—2 Grm. eines Guanidinsalzes einer flüchtigen Fettsäure, um das entsprechende Guanamin zu erhalten. Diese charakteristischen Eigenschaften gestatten daher durch Ueberführung einer flüchtigen Fettsäure in ihr Guanamin dieselbe sofort zu erkennen. In seinen Arbeiten über die Gährung hat Nencki wiederholt von dieser Reaction Gebrauch gemacht und gelegentlich einer Untersuchung der flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente hat Brieger[1]) mittelst dieser Methode die Gegenwart der Isobuttersäure darin nachgewiesen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **17**, 126. (1878).

Das Guanamin der normalen Buttersäure ist in 7 Theilen heissen Wassers und in 53,7 Theilen bei 14,5° löslich. Rasch aus heisser Lösung abgeschieden, erhält man es in kugeligen Gebilden, während beim langsamen Erkalten oder Verdunsten der wässrigen Lösung es in viereckigen Tafeln krystallisirt.

Das Guanamin der Isobuttersäure dagegen ist erst in 48,6 Theilen siedend heissen Wassers und in 176,6 Theilen Wasser bei 18° löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in spitzen Rhomboëdern oder Prismen, so dass eine einzige mikroskopische Besichtigung der Krystalle genügt, um festzustellen, ob das Guanamin der normalen oder der Isobuttersäure vorliegt.

Es schien daher von Werth, die noch fehlenden Guanamine der übrigen, flüchtigen Fettsäuren darzustellen, ihre Krystallform zu bestimmen und abzubilden, sowie zu untersuchen, inwiefern diese einfache Methode zur Auffindung und Bestimmung flüchtiger Fettsäuren sich verwerthen lässt. Um die homologe Reihe dieser Basen zu vervollständigen, habe ich das Guanamin der Propionsäure und der Oenanthsäure dargestellt. Wie die Versuche mit der Caprylsäure und Caprinsäure ausfielen, darauf werde ich am Schluss dieser Arbeit zurückkommen.

Um das Propioguanamin in grösseren Quantitäten darzustellen, wurden 250 Grm. Propionsäure (aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin) durch fractionirte Destillation gereinigt und nur die zwischen 140°—142° bei 710 Mm. Barometerstand siedende Fraction zur Darstellung der Base verwendet. Das propionsaure Salz, erhalten durch Zersetzen des reinen Guanidincarbonates mit Propionsäure, wurde in einem Kolben auf dem Sandbade allmählich bis auf 220°—230° erhitzt, wobei eine reichliche Ammoniakentwicklung die Zersetzung des Salzes anzeigte. Nach einstündigem Erhitzen auf 230° wurde die schwach gelb gefärbte Schmelze mit heissem Wasser ausgezogen und von einem gleichzeitig gebildeten amorphen Rückstand heiss abfiltrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich nach Zusatz von concentrirter Natronlauge die neue Base als weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Nach Verlauf von mehreren Stunden wurde filtrirt, mit destillirtem, kalten Wasser nachgewaschen und der erhaltene Niederschlag zwischen Fliesspapier getrocknet.

Hierauf wurde die Base in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und so das salzsaure Salz dargestellt. Letzteres wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten.

Das salzsaure Propioguanamin enthält kein Krystallwasser. Es ergab das bei 110° getrocknete Salz 40,21 % Stickstoff. Die Formel $C_5H_9N_5HCl$ verlangt 39,89 %.

Ein Theil des salzsauren Salzes wurde mit Natronlauge zersetzt und die freie Base durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten.

Die Elementaranalysen dieser Verbindung lieferten folgende Zahlen:

0,2565 Grm. gaben 0,404 Grm. CO_2 und 0,1551 Grm. H_2O oder 42,95 % C und 6,70 % H.

Die erhaltenen Zahlen stimmen gut mit der Formel $C_5H_9N_5$ überein, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Gefunden:		Berechnet:
C	42,95	C_5	43,19 %
H	6,70	H_9	6,47 „
N	50,11	N_5	50,35 „.

Das Propioguanamin krystallisirt wasserfrei, löst sich gut in heissem Wasser, leichter in Alkohol; aus der wässrigen Lösung wird es durch Zusatz von starker Natronlauge gefällt, nicht durch Ammoniak. Im Capillarröhrchen trocken erhitzt, bräunt es sich gegen 300°, jedoch ohne zu schmelzen. Das Propioguanamin löst sich in Mineralsäuren leicht auf und bildet damit gut krystallisirende Salze, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Das Propioguanamin aus Natronlauge auskrystallisirt, erscheint unter dem Mikroskop als rundliche Körner, die den Hefepilzen ähnlich sind (Fig. 3a S. 84). Aus Wasser umkrystallisirt, erhält man äusserst wohl ausgebildete Pyramiden von quadratischem Habitus (Fig. 3b S. 84).

Zur Herstellung von Oenanthoguanamin unterwarf ich 100 Grm. Oenanthsäure (aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin) der fractionirten Destillation. Zur Darstellung der Base verwendete man die zwischen 220°—221° bei 713 Mm. Barometerstand siedende Fraction. Die Menge des Produktes von diesem Siedepunkt betrug ca. 72 Grm. Die so erhaltene

Oenanthsäure ist eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 220° bis 221° und erstarrt, in eine Kältemischung gebracht, krystallinisch.

Es wurden 50 Grm. kohlensaures Guanidin mit Oenanthsäure neutralisirt, die Entwicklung der Kohlensäure erfolgt erst bei Dampfbadwärme. Analog dem Propioguanamin wurde das gebildete önanthsaure Guanidin eine Stunde lang auf 236° erhitzt. Während der Ammoniakentwicklung verflüchtigen sich Dämpfe, deren Geruch sehr an Zimmt erinnert.

Nachdem man eine Stunde lang auf 236° erhitzt hat, lässt man die Schmelze sich abkühlen und verdünnt hierauf dieselbe mit etwas destillirtem Wasser. Nach Zusatz von Natronlauge scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, zugleich bildet sich eine ölige Schicht, die mittelst Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt wird. In viel Wasser jedoch löst sich das ölige Produkt und beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, ganz analog denjenigen, die sich direct mit Lauge abscheiden lassen.

Das Oenanthoguanamin wird zweckmässiger aus Wasser, als aus Alkohol umkrystallisirt. Die Elementaranalysen der wiederholt aus Wasser umkrystallisirten Substanz lieferten folgende Zahlen:

2,2861 Grm. Substanz gaben 0,5825 Grm. CO_2 und 0,2297 Grm. H_2O oder 55,51 % C und 8,92 % H.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben im Mittel 35,58 % Stickstoff. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel $C_9H_{17}N_5$ vollkommen überein, was aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

	Gefunden:		Berechnet:
C	55,51	C_9	55,39 %
H	8,92	H_{17}	8,71 „
N	35,58	N_5	35,90 „.

Das Oenanthoguanamin krystallisirt wasserfrei; in Wasser ist es nur wenig löslich, leicht in Alkohol. Aus der wässrigen Lösung wird es durch concentrirte Natronlauge abgeschieden. Aus 50 Grm. Guanidincarbonat erhält man 4–5 Grm. der reinen Base. Im Capillarröhrchen trocken erhitzt, schmilzt dasselbe bei 130°. In Säuren ist es leicht löslich und bildet damit gut krystallisirende Salze; diese lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Das Oenanthoguanamin (aus Natronlauge oder aus Wasser umkrystallisirt) krystallisirt in rhom-

bischen Tafeln und Stäbchen, welche oft zu federförmigen Aggregaten zusammentreten (s. Fig. 8a u. 8b S. 85).

Während aus den Guanidinsalzen der Fettsäuren, bis zu einem Gehalt von 7 Kohlenstoffatomen als das Hauptprodukt die zugehörigen Guanamine erhalten werden, ist dies bei den nächst höheren Fettsäuren, bei der Capryl- und der Caprinsäure, nicht mehr der Fall.

Nachdem die reine, von Kahlbaum bezogene Caprylsäure als Guanidinsalz auf analoge Weise wie bei der Darstellung der anderen Guanamine erhitzt wurde, gelang es mir nicht, trotz wiederholter Versuche, wobei ich die Temperatur und die Dauer des Erhitzens variirte, das Guanamin zu erhalten. Das erhaltene Produkt, das nicht mehr basische Eigenschaften besass, hatte einen viel niedrigeren Stickstoff- und weit höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Eine Aufklärung über die hier stattfindende Reaction erhielt ich, als ich das Guanamin der Caprinsäure $= C_{10}H_{20}O_2$ darstellen wollte.

30 Grm. der reinen, bei 30° schmelzenden, von Trommsdorff bezogenen Caprinsäure wurden in wenig Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit kohlensaurem Guanidin bis zur alkalischen Reaction neutralisirt. Das erhaltene Guanadinsalz wurde dann zuerst in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade getrocknet und hierauf in einem offenen Kolben auf dem Sandbade erhitzt.

Die Temperatur der Schmelze betrug hier 230°—240°, wobei neben Ammoniak wieder jene eigenthümlichen, stark an Zimmtöl erinnernden Dämpfe auftraten. Nach etwa dreiviertelstündigem Erhitzen wurde erkalten gelassen, und die Schmelze mit viel Wasser ausgekocht; dabei zeigte sich, dass die Auszüge auffälliger Weise nicht alkalische, sondern saure Reaction hatten.

Von heissem Wasser wurde nur eine geringe Menge eines weissen, krystallinischen Körpers aufgenommen, der keine basischen Eigenschaften mehr hatte und dessen Menge zur Analyse nicht mehr ausreichte.

Die Hauptmasse des Reactionsproduktes war nicht mehr in Wasser, wohl aber in Alkohol löslich. Dieses Produkt wurde zunächst aus Ligroïn, hierauf aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt. Die Elementaranalysen dieses Produktes ergaben

Zahlen, welche der Formel $C_9H_{19}NO$ entsprechen. Es ist dies die Formel des Pelargonsäureamids, das zuerst von Schalfejeff[1]) gelegentlich seiner Arbeit über das Rautenöl dargestellt worden ist.

Schalfejeff giebt an, dass das Pelargonamid in dünnen, rectangulären Blättchen krystallisirt, die bei 92°—93° schmelzen. Das von mir aus caprinsaurem Guanidin erhaltene Produkt schmolz bei 93° und ergab bei der Elementaranalyse:

68,81% C, 12,15% H und 9,21% N. Die Formel $CH_3(CH_2)_7CONH_2$ verlangt $C_9 = 68,78\%$, $H_{19} = 12,10\%$, $N = 8,91\%$.

Es ist gewiss sehr auffällig, dass als Hauptprodukt einer jedenfalls ziemlich complicirten Reaction aus dem caprinsauren Guanidin das Amid einer um einen Kohlenstoff ärmeren Säure entstanden ist, und es wird das Verhalten der Guanidinsalze höherer Fettsäuren beim trocknen Erhitzen im hiesigen Laboratorium näher untersucht. Soviel ist sicher, dass dabei keine Guanamine mehr entstehen und die Anwendung des Guanidins zur Erkennung der Fettsäuren würde daher nur bei den eigentlichen flüchtigen Fettsäuren bis zu sieben Kohlenstoffatomen, gerade wie sie bei der Gährung der Eiweissstoffe auftreten, möglich sein.

Obgleich nun jetzt die Guanamine der homologen Reihe von Ameisensäure bis zur Oenanthylsäure incl. dargestellt sind, so sind von den zahlreichen Isomeren nur die der beiden Buttersäuren bekannt. Voraussichtlich werden bei den 4 isomeren Valeriansäuren, 8 Capronsäuren und 17 Heptylsäuren die entsprechenden Guanamine, ähnlich wie bei den isomeren Buttersäuren durch ihre Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse u. s. w. von einander verschieden sein. Es wäre daher wünschenswerth, dass diejenigen Chemiker, die bei ihren Arbeiten auf die isomeren Fettsäuren mit 5, 6 und 7 Kohlenstoffatomen stossen, auch die Guanamine dieser Säuren darstellen würden.

Auf den folgenden Seiten (S. 83 u. f.) habe ich die Krystallformen der bis jetzt bekannten Guanamine abgebildet und möchte zur Erläuterung derselben Folgendes bemerken.

Das Formoguanamin (Fig. 1a) krystallisirt aus Natronlauge in dünnen, an den Enden zugespitzten, geraden oder

[1]) Ber. 1873, S. 1252.

schwach gekrümmten Nadeln, die an den Spitzen oft büschelig verzweigt sind.

Aus Wasser umkrystallisirt (Fig. 1b) bildet es vierseitige, gestreifte Pyramiden, die zu sternförmigen Krystallgruppen in der Weise zusammentreten, dass die Spitzen der Pyramiden gegen ein gemeinsames Centrum gerichtet sind.

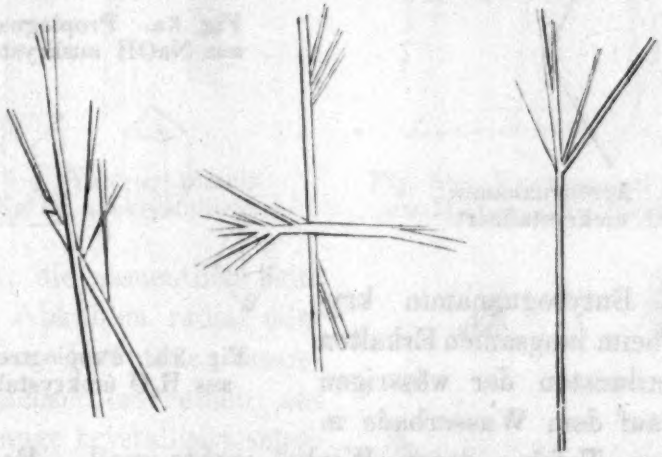


Fig. 1a. Formoguanamin aus NaOH auskrystallisirt.

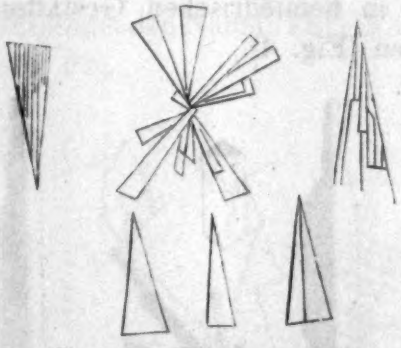


Fig. 1b. Formoguanamin aus H_2O auskrystallisirt.

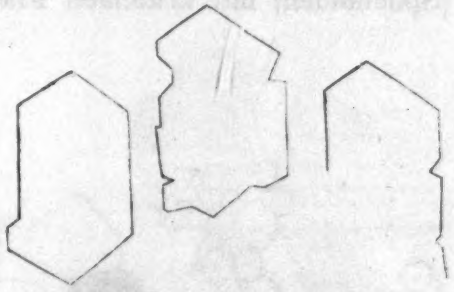


Fig. 2a. Acetoguanamin aus NaOH langsam auskrystallisirt.

Das Acetoguanamin (Fig. 2a), langsam aus Natronlauge krystallisirt, bildet sechsseitige, längliche Tafeln; die zwei längeren Seiten sind oft unregelmässig. Schnell aus Natronlauge krystallisirt, verlieren die Tafeln noch mehr an ihrer Form (Fig. 2b). Aus Wasser um-

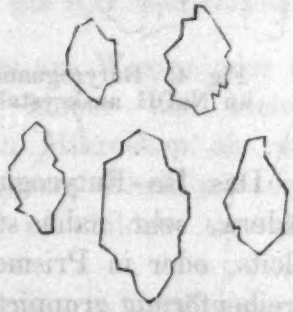


Fig. 2b. Acetoguanamin aus NaOH schnell auskrystallisirt.

krystallisirt, erhält man sehr schön ausgebildete, glänzende, dem Cholesterin ähnliche, rhombische Tafeln (Fig. 2c).

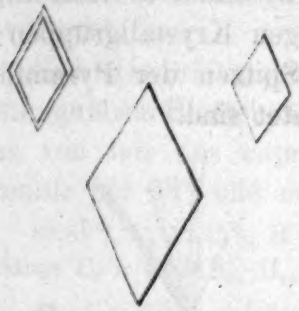


Fig. 2c. Acetoguanamin aus H_2O umkrystallisirt.

Fig. 3a. Propioguanamin aus NaOH auskrystallisirt.

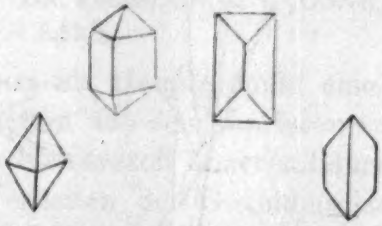


Fig. 3b. Propioguanamin aus H_2O umkrystallisirt.

Das Butyroguanamin krystallisirt beim langsamen Erkalten ohne Verdunsten der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade in viereckigen Tafeln, deren Winkel rechte sind. Rasch aus Natronlauge oder heisser Lösung abgeschieden, erhält man es in kugeligen Krystallen oder in hemiëdrischen Gestalten (Sphenoïden) mit krummen Flächen (Fig. 4).

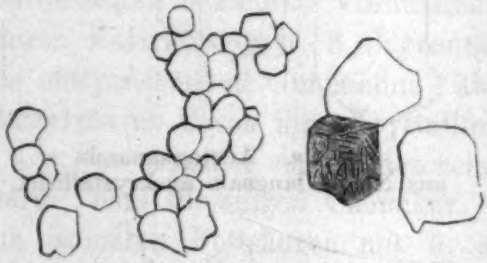


Fig. 4. Butyroguanamin au NaOH auskrystallisirt.

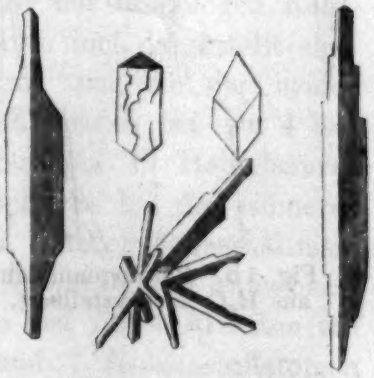


Fig. 5. Isobutyroguanamin aus NaOH auskrystallisirt.

Das Iso-Butyroguanamin krystallisirt in spitzen Rhomboëdern, sehr nahe stehend dem Rhomboëder des 2R′ des Calcits, oder in Prismen mit beiden Rhomboëdern zum Theil in reihenförmig gruppirten Aggregaten, sehr an ähnliche Aggregate beim Quarz erinnernd (Fig. 5).

Das Isovaleroguanamin aus Isopropylessigsäure, aus Wasser umkrystallisirt, bildet glänzende, weisse Nadeln des rhombischen

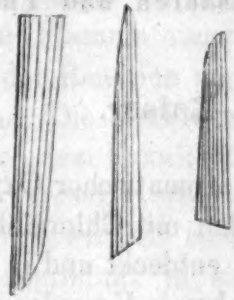


Fig. 6a. Valeroguanamin aus NaOH auskrystallisirt.

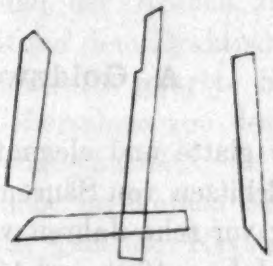


Fig. 6b. Valeroguanamin aus H_2O umkrystallisirt.

Systems, die namentlich beim raschen Abkühlen radial oder längs der Hauptaxe zusammengewachsen erscheinen; aus Natronlauge krystallisirt, scheidet es sich in fein gestreiften, schmalen, gegen das Ende sich verjüngenden Nadeln ab (Fig. 6a und 6b).

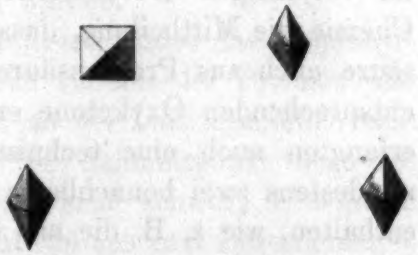


Fig. 7. Caproguanamin aus NaOH auskrystallisirt.

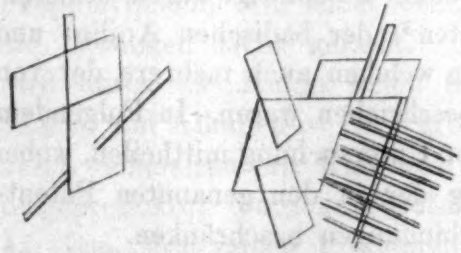


Fig. 8a. Oenanthoguanamin aus NaOH auskrystallisirt.

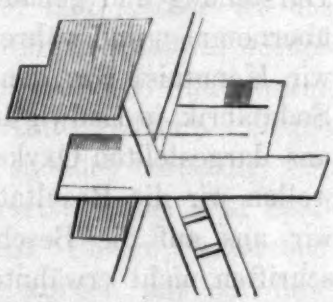


Fig. 8b. Oenanthoguanamin aus H_2O umkrystallisirt.

Das Caproguanamin (Fig. 7), sei es aus Wasser oder aus Natronlauge umkrystallisirt, besteht immer aus kleinen, glitzernden Krystallen, die unter dem Mikroskop als wohl ausgebildete, quadratische Pyramiden, zum Theil mit einer Basisfläche abgestumpft, erscheinen; oft bilden sie auch Zwillinge.

II. Ueber einige Oxyketone aus Fettsäuren und Phenolen;

von

A. Goldzweig und A. Kaiser.

Die glatte und elegante Synthese aromatischer Oxyketone durch Erhitzen von Säuren und Phenolen mit Chlorzink wurde beiläufig vor zehn Jahren von Nencki entdeckt und in diesem Journ., Jahrg. 1881 und 1882, beschrieben. Veranlasst durch eine Publication W. H. Perkin's[1]), machte Prof. Nencki[2]) im vorjährigen Decemberhefte der Wiener Monatshefte für Chemie die Mittheilung, dass auf gleiche Weise wie aus Essigsäure auch aus Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure die entsprechenden Oxyketone erhalten werden. Diese Oxyketone erlangten auch eine technische Bedeutung, da sie, falls sie mindestens zwei benachbarte Hydroxyle im aromatischen Kern enthalten, wie z. B. die aus Säuren und Pyrogallol erhaltenen Ketone, sich gebeizten Stoffen gegenüber wie Farbstoffe verhalten. Auf Veranlassung von Prof. Nencki haben wir die Darstellung und genauere Untersuchung der neuen Oxyketone übernommen und während wir damit beschäftigt waren, erhielten wir Kenntniss von den Patenten[3]) der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, in welchen auch mehrere der von uns dargestellten Oxyketone beschrieben waren. In Folgendem wollen wir die Resultate unsrer Untersuchung mittheilen, wobei wir uns auf die Beschreibung der in den genannten Patentschriften nicht erwähnten Verbindungen beschränken.

Propionylphenol $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO.C_2H_5\end{cases}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden zwei Gewichtstheile Chlorzink in einem Gewichtstheil Propionsäure in der

[1]) Journ. chem. Soc. 1889, 1, 546—549.
[2]) Wien. Mon., math.-natur. Classe, 98. December 1889.
[3]) Ber. 1890, Refer. S. 43 u. 188.

Wärme gelöst, der Flüssigkeit 1,5 Gewichtstheile Phenol zugesetzt und in einem offenen Kolben auf einem Drahtnetz erhitzt. Sobald die Flüssigkeit (bei 155°) zu sieden anfängt, wird die Flamme rasch entfernt, und der Kolben zur Vollendung der Reaction noch einige Zeit auf dem Drahtnetz stehen gelassen. Die hierbei entstandene blutroth gefärbte Schmelze wird nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss von destillirtem Wasser versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. In einigen Stunden verwandelt sich das sämmtliche im Kolben befindliche Reactionsprodukt in eine dunkelroth gefärbte Krystallmasse, welche nach der Trennung von der Mutterlauge durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle leicht farblos erhalten werden.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet das Propionylphenol farblose Nadeln oder kurze rhombische Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und an der Luft allmählich eine strohgelbe Färbung annehmen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 148°. In kaltem Wasser sind sie sehr schwer, in heissem Wasser viel leichter löslich. Im Mittel aus zwei Bestimmungen bedarf ein Theil der Substanz bei 15° 2896 Theile Wasser zur Lösung. Bei 100° wird ein Theil der Substanz schon von 30 Theilen Wasser gelöst. In Alkohol und Aether ist das Propionylphenol sehr leicht löslich. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen nicht gefärbt. Ammoniakalische Silberlösung wird durch das Keton schon in der Kälte reducirt. Gegen Säuren und Alkalien ist die Verbindung ziemlich beständig, erst durch Schmelzen mit Kali wird sie zersetzt, wobei aber Spaltungsprodukte, Paraoxybenzoësäure und Phenol, entstehen. 4,5 Grm. des reinen Propionylphenols wurden mit der fünffachen Menge Aetzkali in einer Platinschale verrieben, mit Wasser angefeuchtet und geschmolzen. Aus der erhaltenen, in heissem Wasser löslichen Schmelze schied sich nach Uebersättigung derselben mit Salzsäure ein braunes Oel ab, welches zur näheren Untersuchung in Aether aufgenommen wurde. Der Aether wurde durch Destillation vom Extracte entfernt und der Rückstand zum Erkalten stehen gelassen. In wenigen Augenblicken darauf schieden sich Krystalle mit einem nach Phenol riechenden Oele aus, welches von den Krystallen getrennt und mit Wasserdampf überdestillirt wurde. Das Destillat

zeigte, sowohl mit Eisenchlorid, als Bromwasser versetzt, die charakteristischen Reactionen auf Phenol. Die Krystalle lösten sich beim Behandeln mit heissem Wasser leicht darin auf; sie wurden daher aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dieselben, unter dem Mikroskope betrachtet, zeigten kleine, durchsichtige Prismen. Ueber H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, trübten sie sich immer mehr und mehr und wurden zuletzt, das constante Gewicht erlangend, ganz matt und undurchsichtig. Diese Veränderung deutete auf einen Krystallwassergehalt hin und ein nach zweimaligem Umkrystallisiren an der Luft getrocknetes Präparat ergab bei der Krystallwasserbestimmung folgende Zahlen:

0,2139 Grm. der trocknen Substanz verloren, bei 110° getrocknet, 0,0249 Grm. an Gewicht, entsprechend 11,4 % Krystallwasser. Die Formel ($C_7H_6O_3 + H_2O$) erfordert ebenfalls 11,4 % Krystallwasser.

Die Elementaranalyse der genannten Krystalle ergab folgende Zahlen: 0,1890 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit CuO: 0,4211 Grm. CO_2 und 0,0772 Grm. H_2O = 60,87 % C und 4,35 % H.

Die Formel der Oxybenzoësäure erfordert 60,90 % C und 4,53 % H.

Mit Eisenchlorid gaben die Krystalle keine Färbung. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 210°.

Es unterlag demnach keinem Zweifel, dass die in erwähnter Weise erhaltene Substanz Paraoxybenzoësäure ist, welche mit 1 Mol. Wasser krystallisirt und trocken bei 210° schmilzt. Phenol und Paraoxybenzoësäure waren die einzigen Spaltungsprodukte des Propiophenols beim Schmelzen mit Aetzkali. Da die Oxybenzoësäure ebenfalls beim Schmelzen mit Alkalien in CO_2 und Phenol zerfällt, so müsste wenigstens ein Theil des erhaltenen Phenols aus der erst entstandenen Paraoxybenzoësäure herstammen. Aus der Zersetzung der Propiophenolverbindung durch Schmelzen mit Kali geht hervor, dass das Propionyl in die erwähnte Verbindung in die Parastellung eingetreten ist. Die erhaltene Substanz ist also Parapropionylphenol und mit der von Perkin[1]) aus Phenol und Propionylchlorid erhaltenen identisch.

Eine kalte, alkoholische Lösung des Propionylphenols mit Bromwasser versetzt, giebt ein krystallinisches Substitutions-

[1]) Journ. chem. Soc. 1889, 1, 546—549.

produkt, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt schwach gelbe Blättchen darstellt. Dieselben sind in Wasser sehr schwer, leicht aber in Alkohol und Aether löslich. Im Capillarröhrchen schmelzen sie bei 100°. Eisenchlorid fällt aus der alkoholischen Lösung derselben einen hellgelben Niederschlag, der auch beim Erwärmen unverändert bleibt. Essigsaures Blei giebt einen weissen Niederschlag. Bleichkalklösung bringt keine Färbung hervor. Die lufttrocknen Krystalle verlieren über SO_4H_2 getrocknet nichts mehr an Gewicht und eine Brombestimmung ergab mit der Formel eines Dibromids $= C_9H_8Br_2O_2$ übereinstimmende Zahlen.

0,2945 Grm. der Substanz gaben 0,3580 Grm. AgBr = 51,71 % Br. Die Formel $C_9O_8Br_2O_2$ verlangt 51,94 % Br.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf das Propionylphenol ein. Nach beendigter Reaction wurde die entstandene Lösung mit etwa dem dreifachen Volumen Wasser versetzt, wobei nach kurzer Zeit das entstandene Nitroprodukt sich krystallinisch abgeschieden hat. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es gelb gefärbte, glänzende Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten und bei der Elementaranalyse mit der Formel eines Dinitroproduktes übereinstimmende Zahlen ergaben.

0,1502 Grm. gaben 0,2465 Grm. CO_2 und 0,0499 Grm. H_2O oder 44,84 % C und 3,66 % H.

0,2125 Grm. gaben 23,0 Ccm. N bei 14° u. 710 Mm. Bst. = 12,14 % N.

Die Formel $C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}OH\\CO\,.\,C_2H_5\end{cases}$ $= (C_9H_8O_6N_2)$ erfordert 45,0 % C, 3,33 % H und 11,66 % N.

Der Schmelzpunkt dieses Nitroproduktes liegt bei 180°. In heissem Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien ist es sehr leicht löslich. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung keine Färbung. Durch Bleichkalklösung, wie auch durch essigsaures Blei entsteht in der wässrigen Lösung ein orange-gelber Niederschlag. Blaues Lackmuspapier wird durch die reine wässrige Lösung roth gefärbt.

Entsprechend seiner Ketonnatur giebt das Propionylphenol mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon, das jedoch ziemlich unbeständig ist. Zu seiner Darstellung wird eine alkoholische Lösung des Ketons mit wenig Essigsäure ange-

säuert, mit einer äquivalenten Gewichtsmenge von Phenylhydrazin versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Die ziemlich eingeengte ölige Masse wird mit einem geringen Ueberschuss von Wasser behandelt und zum Erkalten stehen gelassen. Nach kurzer Zeit bilden sich intensiv gelb gefärbte Krystalle, welche abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt hellgelbe, glänzende Blättchen darstellen. Der Schmelzpunkt des über SO_4H_2 getrockneten Körpers lag bei 80° und seine Elementaranalysen lieferten folgende Zahlen:

0,1825 Grm. der Substanz gaben 0,500 Grm. CO_2 und 0,1143 Grm. H_2O = 74,6% C und 7,00% H.

0,2640 Grm. gaben 27 Ccm. N bei 16° u. 713 Mm. Bst. = 11,25 % N.

Die Formel $C_6H_4\begin{cases}OH\\C.C_2H_5\\N\\NH\\C_6H_5\end{cases}$ = $C_{15}H_{16}N_2O$ erfordert 75,0% C, 6,6% H und 11,66% N.

Wie schon erwähnt, ist diese Verbindung sehr unbeständig. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird sie an der Luft zersetzt, und man muss, um dieselbe unverändert zu erhalten, sogleich nach der Trennung der Krystalle von der Mutterlauge, sie in einem gut geschlossenen Exsiccator über H_2SO_4 an einem möglichst kühlen Orte aufbewahren. In Alkohol, Aether und Benzol ist die Verbindung sehr leicht löslich. In Wasser ist sie fast unlöslich, wird darin allmählich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt. Ebenso verhält sie sich gegen wässrige Alkalien und Mineralsäuren. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid einen gelblichbraunen Niederschlag, der beim Erwärmen ins Dunkelbraune übergeht. Durch Bleiacetat, ebenso wie durch $AgNO_3$, entstehen in alkoholischer Lösung weisse, flockige Niederschläge. Der Körper reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, neutrale Silberlösung bei gelindem Erwärmen, ammoniakalische dagegen schon bei Zimmertemperatur.

Propionylresorcin = $C_6H_3(OH)_2CO.C_2H_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden zwei Gewichtstheile Chlorzink mit einem Gewichtstheil Propionsäure über-

gossen, und das Gemisch auf dem Sandbade erwärmt. Nachdem sämmtliches Chlorzink in der Propionsäure gelöst ist, wird die Flüssigkeit mit einem Gewichtstheil Resorcin versetzt, und das Ganze über freier Flamme solange erhitzt, bis die Bildung zahlreicher kleiner Dampfbläschen den Beginn der Reaction anzeigt. Man entfernt sofort die Flamme, versetzt nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss von Wasser, schüttelt damit tüchtig durch und lässst an einem kühlen Orte stehen. In kurzer Zeit verwandelt sich dann die gelbrothe Flüssigkeit in eine krystallinische Masse. Die abfiltrirten und ausgewaschenen Krystalle werden etwa zweimal, unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt, und so das Propionylresorcin in Form schwach rosagelber, glänzender, feiner Nadeln erhalten, die lufttrocken über SO_4H_2 nichts mehr an Gewicht verlieren und bei der Elementaranalyse folgende Zahlen ergaben.

0,1660 Grm. der Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3995 Grm. CO_2 und 0,0971 Grm. H_2O = 65,0% C und 6,40% H.
Die Formel $C_9H_{10}O_3$ erfordert 65,06% C und 6,02% H.

Im Capillarröhrchen schmilzt das Propionylresorcin bei 95°. In Alkohol, Aether, ebenso wie in Benzol ist es sehr leicht, in Wasser viel weniger löslich. In kaustischen Alkalien und in Ammoniak löst es sich ebenfalls leicht auf. Eine sogar sehr verdünnte Lösung der reinen Substanz wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Silbernitrat fällt aus der neutralen wässrigen Lösung derselben einen hellcitronengelben Niederschlag. Chlorkalklösung bringt in der neutralen Lösung des Propionylresorcins keine Färbung hervor, bei Gegenwart von Ammoniak entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, der jedoch nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak bald verschwindet. Bleiacetat fällt aus der wässrigen Lösung der Substanz einen rosarothen Niederschlag. Durch Bromwasser wird aus einer verdünnten, alkoholischen Lösung der Verbindung ein gelber Niederschlag gefällt. Die wässrige Lösung, mit Barytwasser versetzt, giebt einen gelblichweissen Niederschlag.

Um die relative Stellung des Propionyls zu den beiden Hydroxylen im Benzolkern zu ermitteln, haben wir das Propionylresorcin zu wiederholten Malen mit Kali geschmolzen, in der Erwartung, dass ähnlich wie das Propionylphenol Para-

oxybenzoësäure, so das Propionylresorcin eine Resorcylsäure liefern wird. Wir haben jedoch als das einzige Produkt aus der Kalischmelze Resorcin isoliren können. Auch durch Oxydation des Ketons mit Chromsäure gelang es uns nicht, die gesuchte Resorcylsäure zu erhalten. Da jedoch das Propionylresorcin gleich wie das Acetylresorcin (das Resacetophenon von Nencki und Sieber) durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt wird, so ist es bei sonst ganz gleicher Reaction wohl als sicher anzunehmen, dass das Propionyl am gleichen Ort wie das Acetyl im Benzolkern eingetreten ist. Nun haben H. v. Pechmann und C. Duisberg[1]) nachgewiesen, dass das Resacetophenon ein Orthopara-Dioxyacetophenon ist. Es ist daher wohl kaum zu bezweifeln, dassdie relative Stellung der Seitenketten im Propionylresorcin der Formel:

$C_6H_3.(\overset{1}{O}H).(\overset{3}{O}H).(CO.\overset{4}{C}_2H_5)$, $OH:OH:CO.C_2H_5 = 1:3:4$ entspricht.

Auf ganz gleiche Weise wie aus Propionylphenol wurde auch aus Propionylresorcin und Phenylhydrazin das entsprechende Phenylazon erhalten.

0,156 Grm. dieser Substanz gaben 0,4003 Grm. CO_2 und 0,0921 Grm. H_2O = 69,92% C und 6,5% H.

0,2201 Grm. der Substanz gaben 21,5 Ccm. N bei 16° und 718 Mm. Bst. über 20procent. Kalilauge = 10,72% N.

Die Formel $C_6H_3(OH)_2.C:(N_2H.C_6H_5).C_2H_5$ verlangt 70,31% C, 6,25% H und 10,93% N.

Der Schmelzpunkt des Resopropiophenylazons liegt bei 115°. Diese Verbindung ist ebenso wie das Propiophenolazon sehr unbeständig. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erleiden die vollständig reinen und trocknen Krystalle an der Luft Veränderung, indem sie sich allmählich dunkelroth färben, dann sich bräunen und zuletzt unter völliger Zersetzung ganz schwarz werden. In Alkohol, Aether und Benzol ist die Substanz leicht löslich. In Wasser ist sie fast unlöslich und wird durch dasselbe sehr leicht zersetzt, ebenso verhält sie sich gegen Alkalien und Mineralsäuren. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung derselben nicht gefärbt, ebenso wie durch

[1]) Ber. 1883, S. 2121.

Chlorkalklösung, und wird auch durch Bleiacetat (im Unterschied zu dem Propiophenolazon) nicht gefällt. Sie besitzt stark reducirende Eigenschaften, indem dieselbe aus einer Fehling'schen Kupferoxydlösung schon in der Kälte Kupferoxydul ausscheidet. Silbersalze werden sowohl in neutraler, als ammoniakalischer Lösung schon bei Zimmertemperatur von derselben reducirt.

Propionylhydrochinon: $C_6H_3(OH)_2CO.C_2H_5$.

Diese Verbindung wurde erhalten, indem 1 Gewichtstheil Propionsäure, 2 Gewichtstheile Chlorzink und 1 Gewichtstheil Hydrochinon genau bis zum Sieden, das hier erst bei 190° eintrat, erhitzt wurden. Das erhaltene Reactionsprodukt, das eine olivengrüne, gelatinöse Masse darstellte, wurde zur Entfernung des Chlorzinks mit Wasser ausgewaschen, von der Mutterlauge getrennt und auf einem Filter gesammelt. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren, unter Zusatz von Thierkohle, konnte man ziemlich reine Krystalle erhalten. Zur vollständigen Reinigung wurden dieselben nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, und die nunmehr erhaltenen Krystalle, welche lange, sehr feine, silberweiss glänzende Nadeln darstellten, an der Luft getrocknet.

Die lufttrocknen Krystalle verloren im Exsiccator über H_2SO_4 nichts mehr an Gewicht und ihre Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1784 Grm. gaben bei der Verbrennung mit CuO 0,4238 Grm. CO_2 und 0,1055 Grm. H_2O = 64,80% C und 6,50% H. Die Verbindung $(C_9H_{10}O_2) = (C_6H_3(OH)_2.CO.C_2H_5)$ enthält 65,06% C und 6,02% H.

Der Schmelzpunkt des Propionylhydrochinons liegt bei 92°. In Alkohol, Aether, wie in wässrigen Alkalien ist es, ähnlich wie die beiden vorhergehenden Verbindungen, leicht löslich; nur wenig löslich in kaltem Wasser. Durch Eisenchlorid entsteht in der wässrigen Lösung der Substanz eine gelbrothe Trübung, welche auch beim Erhitzen nicht verschwindet. Durch Chlorkalklösung wird keine Färbung hervorgebracht. Bleiacetat fällt aus der wässrigen Lösung einen amorphen, weissen Niederschlag. Beim Behandeln der verdünnten alkoholischen Lösung der Substanz mit Bromwasser entsteht ein gelber, flockiger

Niederschlag. Kupfer- und Silberlösungen werden von ihr leicht reducirt. Von rauchender Salpetersäure wird dieses Keton unter heftiger Gasentwicklung gelöst und liefert nach Wasserzusatz eine dicke, ölige Masse, welche nach dem Erkalten zu einem grünlichgelben, krystallinischen Nitroprodukt erstarrt. Genau in der gleichen Weise wie bei den zwei vorhergehenden Ketonen wurde auch hier mit Phenylhydrazin das entsprechende Phenylazon erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 100°. In Alkohol und Aether ist die Substanz leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung dunkelroth gefärbt und wird beim Erhitzen schmutzigbraun. Chlorkalklösung bringt keine Färbung hervor. Durch Bleiacetat wird die alkoholische Lösung nicht gefällt. Alkalische Kupfer- und Silberlösungen werden schon in der Kälte reducirt.

Die Elementaranalysen der Substanz ergaben folgende Zahlen:

0,156 Grm. der Substanz gaben 0,3901 Grm. CO_2 und 0,0898 Grm. H_2O = 69,93% C und 6,4% H.

0,2178 Grm. gaben 21 Ccm. N bei 16° und 713 Mm. Bst. über 20 procent. Kalilauge = 10,51% N.

Die Formel $C_{15}H_{16}N_2O_3$ verlangt 70,31% C, 6,2% H u. 10,93% N.

Da im Hydrochinon die beiden Hydroxyle in Parastellung sich befinden, so ist bekanntlich nach dem Sechseckschema beim Ersetzen noch eines Wasserstoffes im Kern nur ein Substitutionsprodukt möglich, weshalb auch das Verhalten des Propionylhydrochinons beim Schmelzen mit Kali nicht weiter untersucht wurde.

Bemerkenswerther Weise gelang es nicht, aus Propionsäure und Brenzkatechin gleich wie aus Essigsäure das entsprechende Keton darzustellen. Man wäre geneigt, die Erklärung hierfür in der Orthostellung der beiden Hydroxyle zu suchen. Indessen ist das Pyrogallol, wo die drei Hydroxyle in der Stellung 1:2:3 sich befinden, gerade durch die Leichtigkeit, mit welcher es mit den verschiedensten fetten und aromatischen Säuren beim Erhitzen mit Chlorzink die entsprechenden Oxyketone liefert, ausgezeichnet. In der Naphtalinreihe ist es wiederum das α-Naphtol, das beim Erhitzen mit Säuren und Chlorzink sehr leicht Oxyketone bildet, während aus

β-Naphtol und α-Dioxynaphtalin wir nach der Methode von Nencki und Sieber trotz mehrfacher Variationen der Versuchsbedingungen keine Ketone erhalten konnten. In Folgendem wollen wir noch einige Ketone des α-Naphtols und deren Derivate beschreiben.

Bei seinen Versuchen, α-Naphtol in essigsaurer Lösung zu sulfoniren, fand O. N. Witt[1]) vor Kurzem neben der gesuchten Sulfosäure einen in Nadeln krystallisirenden, blassgrünlich gefärbten, von α-Naphtol verschiedenen Körper, der sich bei genauerer Untersuchung als das α-Oxynaphtylmethylketon oder α-Acetylnaphtol herausstellte. Durch Erhitzen gleicher Theile α-Naphtol, Eisessig und Chlorzink zum Sieden hat Witt ebenfalls das Acetonaphtol erhalten. Die Ausbeute betrug indessen kaum 30% des angewandten Naphtols.

Zur Darstellung des α-Oxynaphtyläthylketons oder Propionyl-α-Naphtols wurden 75 Grm. Propionsäure und 100 Grm. Chlorzink auf dem Sandbade bis zur vollständigen Lösung des Chlorzinks erhitzt und darauf 145 Grm. α-Naphtol hinzugegeben. Das Gemisch schwärzt sich sofort unter gänzlicher Lösung des Naphtols. Die Reaction beginnt bei etwa 166°. Man erwärmt noch einige Minuten, bis die Temperatur auf etwa 173° gestiegen ist. Aus der harzigen, braunschwarzen Schmelze wird das Keton, nachdem dieselbe mit Wasser behandelt worden ist, mit Aether extrahirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol und Entfärben mit Thierkohle wird das gesuchte Produkt in blassgelben Krystallblättchen erhalten, die bei 81° schmelzen.

0,4008 Grm. gaben bei der Verbrennung mit CuO 1,1438 Grm. CO_2 und 0,2196 Grm. H_2O = 77,85% C und 6,08% H.

Diese Zahlen stimmen mit denjenigen der vorausgesetzten Formel:

$C_{13}H_{12}O_2$ oder $C_{10}H_6OH$ welche, in Procenten C = 78,0
| H = 6,0
CO O = 16,0
|
$CH_2 . CH_3$

erfordert, überein.

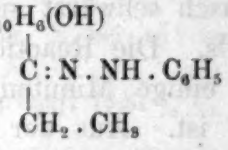
Die Krystalle lösen sich mit orangegelber Farbe in H_2SO_4 und werden daraus durch Wasser als milchige Trübung wieder gefällt. In Alkalien lösen sie sich mit gelbbrauner Farbe, und

[1]) Ber. 1888, S. 321.

es scheiden sich aus dieser Lösung nach längerem Stehen die entsprechenden Alkalisalze in grossen gelbbraunen Krystallschuppen ab. In heissem Alkohol und in Aether löst sich das Keton leicht, weniger leicht in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid violett bis braunschwarz.

Zur Darstellung der Verbindung mit Phenylhydrazin wurden äquivalente Mengen des Ketons und Phenylhydrazins beide in alkoholischer Lösung mit etwas Essigsäure versetzt und die Mischung drei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Essigsäure durch Natronlauge beinahe neutralisirt, und die Lösung längere Zeit an einem kühlen Orte stehen gelassen. Die Phenylazonverbindung scheidet sich in Form von schön citronengelben Krystallen ab. Sie sind luftbeständig und schmelzen bei 128°. Sie lösen sich mit gelber Farbe in Alkohol und Aether, schwer in heissem und fast garnicht in kaltem Wasser.

Eine Stickstoffbestimmung ergab mit der Formel:



übereinstimmende Zahlen. Gefunden 9,3% N. Berechnet 9,65% N.

Ein schön krystallisirendes Produkt wurde durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Propionyl-α-Naphtol erhalten.

In einer alkalischen Lösung des Ketons wurde eine frisch bereitete 9procent. Lösung des Diazobenzolchlorids in äquivalentem Verhältnisse unter Kühlung gegossen, wobei die Temperatur der Mischung nicht 4° überstieg. Die Flüssigkeit färbt sich prachtvoll roth und nach einigem Stehen an einem kühlen Ort krystallisirt das Propionyl-α-naphtolazobenzol in gelbrothen, ziemlich harten Krusten aus. Aus Aether umkrystallisirt schmolzen sie im Capillarröhrchen bei 110° und verpufften nicht beim Erhitzen. Sie lösen sich mit gelbrother Farbe in Alkohol, Aether und Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit prächtig violetter Farbe auf. Die Lösung entfärbt sich jedoch auf Zusatz von Wasser. In starker Salz-

säure lösen sie sich nur beim Erwärmen und zwar mit schön kirschrother Farbe.

0,2011 Grm. der über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben 17,2 Ccm. N bei 15° und 716 Mm. Bst. = 9,43 % N.

Die Formel:

$$C_6H_5N = N$$
$$|$$
$$C_{10}H_5OH$$
$$|$$
$$CO$$
$$|$$
$$CH_2CH_3$$

verlangt 9,21 % N.

Auf ganz gleiche Weise wurde aus normaler Buttersäure und α-Naphtol das Butyrylnaphtol, oder α-Oxynaphtylpropylketon dargestellt. Dieses Keton ist in heissem Wasser viel leichter löslich und kann sogar daraus umkrystallisirt werden. Aus Aether umkrystallisirt erhält man es in Form von feinen, grauen, seidenartig glänzenden Nadeln von angenehmem, aromatischem Geruch. Schmelzp. 78°.

0,3329 Grm. der aus Aether umkrystallisirten Substanz gaben 0,9523 Grm. CO_2 und 0,198 Grm. H_2O = 78,02 % C und 6,61 % H.

Die Formel:

$$C_{10}H_6OH$$
$$|$$
$$CO$$
$$|$$
$$C_3H_7$$

verlangt 78,5 % C und 6,54 % H.

Auch dieses Keton giebt mit Phenylhydrazin resp. Diazobenzolchlorid gut krystallisirende, den aus Propionyl-α-Naphtol erhaltenen analog zusammengesetzte Produkte.

Lässt man statt Buttersäure, Isobuttersäure auf α-Naphtol einwirken, so fängt das Gemisch bei 140° an zu sieden, und die Temperatur steigt, auch nach Wegnahme der Flamme, rasch auf über 170°. Erhitzt man die Schmelze höher als bis auf 175°—180°, so verharzt sie vollständig zu einer schwarzbraunen Masse, die nun ausschliesslich aus amorphen Condensationsprodukten besteht, welche nicht mehr krystallinisch und in Aether unlöslich sind.

Bei einer 170° nicht übersteigenden Temperatur erhält man eine günstige Ausbeute an Keton, welches sich nach dem chemischen Vorgang:

$$C_{10}H_7OH + (CH_3)_2CHCOOH = C_{10}H_6(OH)CO \cdot CH(CH_3)_2 + H_2O$$

gebildet hat und das mit Aether und Alkohol ausgezogen und gereinigt, blassgelbliche, aromatisch riechende, luftbeständige Krystalle darstellt, deren Schmelzpunkt bei 79° liegt.

0,233 Grm. dieses Ketons gaben 0,6668 Grm. CO_2 und 0,143 Grm. H_2O = 78,06% C und 6,82% H. Die obige Formel verlangt 78,5% C und 6,54% H.

Ein Beitrag zur Geschichte des Ultramarins;

von

J. Heintze.

Die Geschichte der Erfindung des künslichen Ultramarins ist, wenn auch schon weit zurückliegend, nicht ohne ein gewisses dramatisches Interesse. Dieses Problem beschäftigte die forschenden Chemiker jener Zeit in hohem Grade, und es erregte allgemeines und berechtigtes Aufsehen, als Gay-Lussac in der Sitzung des französischen Institutes am 4. Februar 1828 mittheilte, dass es Guimet gelungen wäre, nach den Analysen von Désormes und Clement, künstliches Ultramarin von verschiedenen Sorten herzustellen. Infolge dieser Mittheilung veröffentlichte Gmelin in der Spener'schen Zeitung vom 10. April 1828, dass er schon seit längerer Zeit mit der Untersuchung des Ultramarins beschäftigt sei, es auch gegen Gay-Lussac im Frühjahr 1827 persönlich ausgesprochen, dass er sich mit diesen Untersuchungen beschäftige und dadurch vielleicht indirect die Schuld trage, dass ihm ein Anderer (Guimet) mit dieser Entdeckung zuvorgekommen sei. Guimet hat seine Methode geheim gehalten, erhielt aber im Jahre 1828 von der Société d'encouragement den von dieser Gesellschaft gestifteten Preis für die gelungene Darstellung des Ultramarins. Gmelin veröffentlichte bald sein Verfahren in eingehender Beschreibung. Während so beide Erfinder mit den Resultaten ihrer Forschungen vor die Oeffentlichkeit traten, hatte sich ein dritter Chemiker, unabhängig von jenen, gleich-

falls erfolgreich mit der Lösung dieser Aufgabe beschäftigt, und da er es unterliess, seine Erfolge seiner Zeit zu publiciren, hat diese Thatsache überall in der chemischen Literatur eine nur ungenaue Darstellung gefunden. — Nahezu gleichzeitig mit Guimet und Gmelin war es auch Friedrich August Köttig, Vorstand des Laboratoriums der Königl. Porzellan-Manufactur in Meissen, gelungen, das Ultramarin nach einer für den Fabrikbetrieb geeigneten Methode herzustellen. Wenn dann auch an ungeeigneten Orten[1]) versucht worden ist, Köttig's Antheil an dieser Erfindung in Anspruch zu nehmen, so sind diese Anzeigen doch nicht in die wissenschaftliche Literatur gelangt und daher nicht beachtet worden. So sagt z. B. Otto in seinem Lehrbuch der angewandten Chemie, dass zwar Guimet den ausgesetzten Preis erhalten habe, es aber Gmelin schon früher gelungen sei, Ultramarin künstlich zu bereiten. Otto fährt dann ferner fort: „Engelhard, Professor der Chemie in Nürnberg, der Uebersetzer von Dumas' Werken, veranlasst durch einen Hinweis von Dumas, stellte Versuche an, das künstliche Ultramarin ebenfalls herzustellen. Er starb, ehe er sein Ziel erreichte, aber sein Assistent und Nachfolger Leykauf setzte die Versuche fort, und ihm zuerst gelang die massenhafte Fabrikation der Farbe. Einige Zeit darauf fabricirte auch die Porzellan-Manufactur in Meissen vortreffliches Ultramarin.“ Otto ist hier nicht genau unterrichtet, denn Köttig fabricirte in Meissen bereits seit Frühjahr 1829 seine vortrefflichen Ultramarinfarben, während Leykauf erst im Jahre 1836 auftrat. Gmelin veröffentlichte in den Naturwissenschaftlichen Abhandlungen einer Gesellschaft in Württemberg, Jahrgang 1828, Bd. 2, das Verfahren, durch welches ihm die Darstellung des Ultramarins immer gelingt. Er führt nämlich an, dass er diese Verbindung durch Auflösung von Kieselsäure in kaustischem Natron, unter berechnetem Zusatz von Thonerde und Abdampfen, anderseits durch Schmelzen von kohlensaurem Natron und Schwefel, durch Eintrag der ersteren Masse in kleinen Portionen in die Letztere, schliessliches, starkes Glühen bei Rothgluth und durch endliches Abschlämmen der erhaltenen Fritte erhalten habe.

[1]) Illustrirte Zeitung, Jahrgang 1851, Nr. 437.

Köttig hatte sich im Frühjahr 1828 mit der Herstellung einer flüssigen, bleifreien Glasur beschäftigt, und als er zu diesem Zwecke ein Natronsilicat gebildet hatte, zu dem er einen reinen Thon zusetzte, fand er nach dem Glühen eine blaue, erdige Substanz in der Fritte eingesprengt. Nach Wiederholung dieses Versuchs und nach dem Studium der gegenseitigen Einwirkung der angewendeten Stoffe, nämlich schwefelsauren Natrons, Quarzpulver, Holzkohle und Thon, erhielt er nach dem Glühen stets einen blauen Farbkörper. Da man aus den erwähnten Analysen wusste, dass das Ultramarin aus Thonerde, Kieselsäure, Natron und Schwefel bestand, in der neuen Farbe aber dieselben Verbindungen enthalten waren, so war es Köttig sofort klar, in der blauen Farbe künstliches Ultramarin gefunden zu haben. Er ging nun weiter und begann eine grössere Menge der neuen Farbe zu fabriciren. Da erschien im Jahrbuch für Chemie und Physik von Schweiger-Seidel, Jahrgang 1828, Bd. 1, Heft II, die Abhandlung von Gmelin, in welcher derselbe die Resultate seiner schon erwähnten Arbeit über Ultramarin in eingehender Weise entwickelte. Köttig fand hier seine Erfahrungen voll bestätigt, jedoch kann man wohl sagen, dass das Verfahren von Köttig insofern das sicherere war, weil er seinem Gemisch Holzkohlenpulver zusetzte, denn erst durch die reducirenden Wirkungen der Kohle wurde das Verfahren sicher und konnte von einer zuverlässigen Production die Rede sein.

Im October 1828 hatte Köttig seine Versuche beendet, und nach den nöthigen Vorverhandlungen begann bereits in den ersten Monaten des Jahres 1829 die Lasursteinblaufarbenfabrik der Königl. Porzellan-Manufactur zu Meissen die neuen Farben in den Handel zu bringen. Nahezu ein halbes Jahrhundert ist die Fabrikation schwunghaft betrieben worden, bis die Fabrik aus äusseren Gründen Ende der siebziger Jahre geschlossen und der Betrieb eingestellt wurde.

Bei dieser Gelegenheit stellte sich erneut heraus, dass sich diese Farben bei einer grossen Zahl von Abnehmern einer bedeutenden Schätzung erfreuten und sie vielfach den Produkten anderer Fabriken vorgezogen wurden. Es ist daher vielleicht noch heute von Interesse, das Verfahren kennen zu lernen, nach welchem die Herstellung der Meissner Ultra-

marinfarben im Grossen erfolgt ist. Es hat heute kein Interesse mehr, die Stadien der Entwickelung zu beschreiben; die Fabrikation geschah anfangs nur in relativ kleinen Verhältnissen, bis es später gelang, in grossem Maassstabe zu arbeiten. — Die Anwendung von schwefelsaurem Natron stellte sich bald als unzweckmässig heraus, und man bediente sich des chemisch reinen krystallisirten kohlensauren Natrons, da sich zeigte, dass schon geringe Verunreinigungen der Soda von schwefelsauren und schwefligsauren Salzen die Lebhaftigkeit der Farbe beeinträchtigten. Auch fand man, dass nicht jeder reine Thon oder Kaolin geeignet war, weil das procentale Verhältniss von Thonerde zur Kieselsäure von Bedeutung war, z. B. hatte die Porzellanerde von Morl bei Halle einen zu hohen Kieselsäuregehalt und man erzielte mit dem rein geschlämmten Kaolin von Seilitz, der englischen Porzellanerde, sogenanntem China-Clay und dem Kaolin von Zettlitz bei Karlsbad in Böhmen die besten Resultate. — Man verwendete ferner sicilianischen Stangenschwefel, der auf Kugelmühlen mittelst eiserner Kugeln zu einem feinen Pulver gemahlen wurde; ebenso wurde kieferne und fichtene Holzkohle angewendet, die auf Kugelmühlen oder Kollergängen fein pulverisirt wurde.

Der eigentliche Gang der Fabrikation begann mit der Bildung einer Grundmasse, indem 50 Theile krystallisirtes, chemisch reines kohlensaures Natron und 20 Theile geschlämmtes Kaolinpulver abgewogen wurden. Die Soda gelangte in entsprechend grosse, gusseiserne Schalen von der Form der Abdampfschalen von etwa 1 Meter Durchmesser und 0,3 Meter Tiefe, unter welcher sich eine directe Feuerung befand. Die Soda beginnt bald in ihrem Krystallwasser zu schmelzen, und in die kochende Schmelze wird die genannte Menge Kaolin, zwar in kleinen Portionen, aber doch schnell eingetragen und bei schwachem Feuer unter stetigem Rühren mit einem eisernen Rührscheit bis zur Trockne verdampft. Durch diese Operation erhält man die sogenannte Farbebasis, etwa 32 Theile der angewandten Mengen. Auf 19 Theile dieser Schmelze setzt man 6 Theile Schwefelpulver und 1 Theil Holzkohlenpulver. Es giebt dieses Verhältniss nach dem Brande ein schönes Blau, Beschickungen von vermindertem

Schwefelzusatz geben ein helleres Blau. Erniedrigt man z. B. den Schwefelzusatz von 6 auf 4 Theile, so erhält man nicht den röthlichen, sondern einen grünen Ton. Einen ähnlichen Erfolg erzielt man auch durch Vermehrung des Natronzusatzes, wenn man z. B. 40 Theile Kaolin, 132 Theile Soda wählt, wozu bei 85 Theilen Basis 24 Theile Schwefel und 5 Theile Kohle gemengt werden. Es lassen sich durch wechselnde procentale Verhältnisse verschiedene Nüancen der Ultramarine erzielen. Die vorstehenden Farbenmischungen werden nun in Kugelmühlen von entsprechender Grösse mittelst Porzellankugeln bei einer mässigen Umdrehungsgeschwindigkeit ca. 10 Stunden gemischt. Die innigste Mischung ist eine wesentliche Vorbedingung des Gelingens der folgenden Processe; man kann sich von der richtigen Ausführung leicht überzeugen, wenn das erhaltene Pulver, aufgestrichen, keine Einzelbestandtheile mehr erkennen lässt. Das gemischte Produkt gelangt nun in offene, flache, runde Kapseln aus Chamotte, und wird jede Kapsel mit 250 Grm. Masse beschickt, so dass sie zu $^3/_4$ gefüllt, und nachdem man das Pulver etwas eingeklopft hat, eine 3—4 Cm. hohe Schicht entstanden ist. Man pflegt etwa 50 Kilogrm. Masse in 200 bis 202 Kapseln zu vertheilen. Die Kapseln wurden nun zum Rohbrand in Muffelöfen eingesetzt; man bediente sich hierzu Muffelöfen, welche paarweise übereinander gelegt waren. Die Muffeln fassten etwa 0,4 Cbm. und wurden meistens 216 Kapseln in 24 gleichen Stössen à 9 Kapseln Höhe und in 4 Reihen à 6 Stössen neben einander eingesetzt, wodurch die Muffel vollständig gefüllt wurde. In der späteren Fabrikation warf man für diesen Brand allerdings die Kapselfüllung ab und beschickte den Ofen mit 90 Chamottetiegeln von je 1,8 Lit. Capacität, die ebenfalls mit Deckeln abgedeckt wurden, um in dreifacher Höhe aufgebaut zu werden. Die übrigen Muffelöfen wurden analog besetzt. Man benutzte auch die Muffelöfen ohne besonders eingezogene Muffel, deckte dann auf die durch einen passenden Deckel verschlossenen oberen Kapseln oder Tiegel grosse Chamotteplatten, um die Flamme zu zwingen, die Farbestösse von allen Seiten zu umspülen, wobei man zwischen den einzelnen Stössen einige Centimeter Feuergasse bildete. Um ein gutes Fabrikat zu erhalten, ist es von Wichtigkeit, weder eine zu starke noch zu schwache Glühung der

Farben vorzunehmen. Der mit einer Mauer zugesetzte Ofen, welcher durch eingesetzte Rohre mit Blechschiebern beobachtet werden kann, wird mit Kohlen gefeuert, und ist es zweckmässig, auf einen vollen, reducirenden, sauerstofffreien Flammengang zu halten. Aus den geschlossenen Gefässen entweichen während des Brandes Kohlenoxyd und schweflige Säure. Der Rohbrand wird beendigt, sobald der Inhalt des Ofens bis zur Temperatur der Gelbglühhitze gleichmässig erhitzt worden ist, bei normalen Gang nach $2^1/_4$ bis $2^1/_2$ Stunden. Zur Erzielung einer längeren Nachgluth ist es von Vortheil, nach Beendigung des Brandes mittelst eines zugeschobenen Thonschiebers den Essenzug abzusperren. Nach dem Abkühlen des Ofens und Entleeren der Kapseln erhält man die wenig geschwundene, blau oder bläulichgrau gefärbte Rohfarbe als leicht zerreibliche Masse.

Der Brand ist gelungen, wenn die Farbemasse innerlich durch und durch gleichmässig gefärbt und dabei so locker und weich ist, dass man sie zwischen den Fingern leicht zerreiben kann. Hat sie zuwenig Feuer erhalten, so erscheint sie entweder theilweise oder noch durchgängig grau. Sie ist dann zur weiteren Bearbeitung unbrauchbar. War dagegen der Brand zu scharf, so ist die Farbemasse mehr geschwunden, die entstandenen Rohfarbescheiben sind gerissen, und obgleich die Masse normal gefärbt erscheint, ist sie wegen der eingetretenen Sinterung zu hart und liefert keine schöne blaue Farbe. Aus der erhaltenen Rohfarbe sind nun die überschüssigen, löslichen Salze verschiedener Schwefelungsstufen durch Auswaschen zu entfernen. In entsprechenden Auslaugbütten wird sie daher zunächst mit heissem, später mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keinen merklichen Rückstand hinterlässt. Der Farbeschlamm wird dann abgepresst, in Kapseln auf Trockenöfen getrocknet und durch ein mittelfeines Messingdrahtsieb gesiebt. War die Farbe richtig und nicht zu hart gebrannt worden, ist sie so beschaffen, dass sie leicht mittelst Hand durch das Sieb getrieben werden kann. Die Farbe bedarf nun noch eines zweiten Brandes, des Ausglühbrandes. Derselbe hat den Zweck, gewisse grünliche Schwefelverbindungen, welche noch in der Farbe enthalten sind, durch eine zweite Glühung bei Gegenwart von Sauerstoff zu zersetzen,

wodurch eine rein blaue Farbe erzielt wird. Die Farbe wird, in ähnlicher Weise wie bei dem ersten Brand besprochen, in Kapseln gefüllt und eingesetzt, nur sind an den Kapseln drei Ausschnitte angebracht, um der Luft freien Zutritt zu gestatten. Auch müssen nunmehr die Farben vor der Verunreinigung durch Flugasche geschützt werden, und man nimmt daher die Glühung in geschlossenen Muffeln vor, welche etwa je 0,35 Cbm. Fassungsraum besitzen. Die Muffel wird sonst in gleicher Weise geschlossen, mit zwei Schaurohren versehen und mit Kohlen gefeuert, wie bei dem Rohbrand ausgeführt. Da die Kapseln vor der directen Einwirkung der Flammen geschützt sind, ist in der Muffel eine stark oxydirende Atmosphäre. Die Temperatur des Brandes wird bis zur mässigen Rothgluth gesteigert. Es erfordert dieser Brand ziemliche Aufmerksamkeit, weil der Feuersgrad sich nach dem vorhergegangenen Rohbrand zu richten hat und daher relativ schwankend ist; denn war die Farbe im Rohbrand härter gebrannt, muss auch die Temperatur des Ausglühbrandes etwas gesteigert werden. Zu weiche Rohbrände besitzen an sich schon eine lichte, grün graublaue Farbe und dürfen daher nur schwach, kaum dunkelroth geglüht werden, um noch ein brauchbares Fabrikat zu liefern. Bei Beginn des Glühens nimmt die Rohfarbe bald eine dunkle, fast schwarze Farbe an, die sich nach und nach in Blau verwandelt. In dieser Uebergangsperiode, noch bevor das reine Blau völlig eingetreten ist, muss die Glühung beendet werden. Die Nachgluth, welche, wie schon früher besprochen, durch Schluss des Essenschiebers verlängert wird, wirkt noch besonders günstig auf die Bildung des röthlichen oder violetten Farbetones ein. Der Ausglühbrand dauert etwa $2^1/_2$ Stunde.

Mit dem Ausglühen des Ultramarins sind die eigentlich chemisch-technischen Arbeiten beendigt, und es bedarf nur noch einiger mechanischen Arbeiten und zwar des Feinmahlens und Schlämmens der fertigen Farbe. Es sollen daher die weiteren Manipulationen nur noch kurz besprochen werden. Mengen von 25 Kilogrm. gebrannter Farbe werden mit Wasser angerührt, und pflegte man bei den feineren Qualitäten einen Zusatz von 100 Grm. kohlensaurer Magnesia, oder bei geringeren von 250 Grm. gemahlener Kreide zuzumischen, wodurch während des Auswaschens eine schnellere Klärung erzielt wurde. Vor dem

Auswaschen wurde aber die Farbe in Kübelmühlen noch 24 Stunden mit dem nothwendigen Wasser sehr fein gemahlen. Das Mahlgut wird endlich durch feine Haarsiebe gegossen und durch wiederholtes Auswaschen von noch löslichen Salzen und wiederholtes Abschlämmen von noch vorhandenen gröberen Theilen getrennt. In Folge der sehr feinen Mahlung der Ultramarinfarben verliert nun allerdings die ausgeglühte, schöne dunkelfeurige Farbe viel von ihrem Ansehen, und aus diesem Grunde kommen noch heute im Handel nicht sehr fein gemahlene Farben vor; berücksichtigt man aber, dass die Ultramarine nicht nur als Malfarbe, sondern hauptsächlich als Bläuungsmittel, als Druckfarbe bei Geweben etc. Verwendung finden, wo auf eine ausserordentlich feine Vertheilung besonderer Werth zu legen ist, so ist die feine Mahlung ebenso wichtig als ein dunkler Ton und es mag an diesen Eigenschaften gelegen haben, dass die Köttig'schen Ultramarine lange Zeit eine grosse Zahl stabiler Abnehmer aus der Zahl der Grossindustrie hatten. Um beide Bedingungen, Feinheit und Intensität, zu vereinigen, ist es daher nothwendig, bereits im Rohbrand ein Präparat zu erzielen, welches bei gleichförmig dunkler und kräftiger Färbung in einem weichen Aggregatzustande sich befindet. In dieser Beziehung hat auch das Meissner Ultramarin während seiner Fabrikation vielfach den Vorzug vor den Farben anderer Fabriken behauptet, deren dunkelste und schönste Nüancen den Köttig'schen an Feinheit und Ergiebigkeit nachgestanden haben. Die besseren Marken sind die reinen Farbekörper, während die billigeren Sorten noch im nassen Zustande mit Kaolinschlamm verdünnt wurden. Die fertigen Farben werden schliesslich getrocknet und durch feine Siebe cylindert. Es wurden schliesslich blaue und grüne Ultramarinfarben in den Handel gebracht, welch' letztere, in die Tiegel fest eingestampft, durch die Glühung im Rohbrand bei möglichstem Luftabschluss sich leicht bilden.

Bieten vorstehende Mittheilungen auch nur einiges Neue, so dürften sie doch immerhin Interesse verdienen, da sie auf den Erfahrungen eines langjährigen erfolgreichen Grossbetriebes beruhen.

Meissen, am 14. November 1890.

Bemerkungen zu der Abhandlung von J. U. Nef[1]) „Ueber die Constitution des Benzochinons";

von

F. Kehrmann.

(Mittheilung aus dem anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

Dem interessanten experimentellen Theil seiner Arbeit schickt der Verfasser eine Reihe von theoretischen Betrachtungen und Speculationen voraus, mit deren Inhalt ich mich nur zum Theil einverstanden erklären kann.

Noch weniger ist dieses für mich möglich in Betreff einiger recht gewagter Behauptungen im experimentellen Theil. Ich halte es daher für nothwendig, auf den Inhalt der Arbeit etwas näher einzugehen. Es sollen der Reihe nach diejenigen Punkte herausgegriffen und discutirt werden, denen ich in irgend einer Beziehung widersprechen muss.

Seite 164 sagt der Verfasser: „Zunächst muss ich vorausschicken, was weiter unten durch experimentelle Beweise belegt werden wird, dass die beiden Wasserstoffatome (der Anilsäuren) an Sauerstoff gebunden sind und nicht, wie ich früher annahm, an Kohlenstoff u. s. w." Das sieht so aus, als ob erst durch die Arbeit von Nef diese längst für höchst wahrscheinlich gehaltene, und von Niemand mit Recht in Zweifel gezogene Thatsachen erwiesen worden wäre. Thatsächlich liegt die Sache aber anders. Wie auch Herrn Nef bekannt sein wird, weist das von Nietzki und F. Schmidt[2]) zuerst in reinem Zustande erhaltene p-Dioxychinon so vollkommene Analogie in allen Eigenschaften mit den Anilsäuren auf, dass es von seinen Entdeckern sofort als die Stammsubstanz der Bromanilsäure und Nitranilsäure erkannt wurde. Diese Körper entstehen in glatter Reaction aus dem Dioxychinon

---

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 161.

[2]) Ber. 21, 2374.

durch Substitution der beiden Kernwasserstoffatome desselben. Das Dioxychinon hat nun Nietzki[1]) vor einiger Zeit auf einem Wege erhalten, welcher jeden Zweifel daran ausschliesst, dass es Hydroxylgruppen enthält. Der Dimethyläther des Dioxychinons entsteht nach ihm einerseits aus dem Silbersalz und Jodmethyl, andererseits aus dem p-Diamidohydrochinondimethyläther durch Oxydation mit Eisenchlorid. Darüber nun, dass die Anilsäuren Substitutionsprodukte des Dioxychinons sind, lassen die übereinstimmenden chemischen und physikalischen Eigenschaften einen Zweifel nicht zu. Der exacte und unanfechtbare Beweis, dass die Anilsäuren Hydroxylderivate sind, ist also kurz vor Nef bereits durch Nietzki erbracht worden; derselbe konnte indessen Herrn Nef bei Abfassung seiner Abhandlung noch nicht bekannt sein. Anders steht es aber mit meinen einschlägigen Beobachtungen, welche Herrn Nef bekannt sind, da er dieselben sogar citirt. Das erste Kapitel des experimentellen Theiles seiner Abhandlung überschreibt er folgendermassen: „Die Anilsäuren besitzen 2 Hydroxylgruppen“ und erachtet mit Recht diese Behauptung als durch folgende Beobachtungen bewiesen:

1. dass der Chloranilsäureäthyläther bei der Reduction nur zwei Wasserstoffatome aufnimmt,

2. dass derselbe schon durch verdünnte Lauge in der Kälte verseift wird,

3. dass ein Acetylderivat der Chloranilsäure erhalten wurde.

Die beiden erst genannten Thatsachen habe ich bereits vor mehr als einem Jahre in diesem Journal[2]) mitgetheilt und damals ferner noch constatirt, dass Ammoniak und Anilin auf Chloranilsäureäther unter Bildung von Chloranilamid und Anilid reagiren, was nur verständlich ist, wenn man den Aether als Aethoxylderivat auffast. Da indess nach meiner Meinung niemals irgend ein Grund vorhanden war, an der Hydroxylformel der Anilsäuren zu zweifeln, habe ich es für überflüssig gehalten, dies besonders zu betonen. Herr Nef thut aber so,

---

[1]) Nietzki u. F. Rechberg, Ber. **23**, 1211.

[2]) Dieses Journ. [2] **40**, 365.

als ob er derjenige sei, welcher die Chemiker über diesen Punkt erst aufgeklärt hätte, denn Seite 182 sagt er:

„Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, dass durch meine Untersuchung auch die Annahme einer Tautomerie in der Anilsäurereihe widerlegt ist. Die Versuche beweisen, dass das Metall keineswegs in den anilsauren Salzen an Kohlenstoff gebunden ist u. s. w.“

Wie bereits erwähnt, sind die beiden ersten von Nef angeführten Beweise zuerst von mir aufgefunden worden. Wir wollen nun sehen, wie es mit dem dritten, dass nämlich Silberchloranilat durch Acetylchlorid in den Acetylester der Chloranilsäure verwandelt wird, steht. Ich muss sagen, dass ich nicht einzusehen vermag, warum diese Thatsache mehr beweisend für die Gegenwart von Hydroxylgruppen in der Chloranilsäure sein soll, als zum Beispiel die von Stenhouse[1]) vor Jahren aufgefundene Bildung des Aethyläthers aus dem Silbersalz und Aethyljodid.

Das Gesagte genügt wohl schon, um darzuthun, wie wenig Herr Nef auf Grund seiner im Uebrigen recht werthvollen Versuche zu der Behauptung berechtigt ist, durch seine Arbeiten die Gegenwart von Hydroxyl in den Anilsäuren zuerst nachgewiesen zu haben.

Seite 166; resp. 182 glaubt Nef die Chinonformel von Fittig

dadurch bewiesen zu haben, dass er die Additionsfähigkeit des Benzochinons für 2 und 4 Atome Brom festgestellt hat. Er nimmt an, dass die Bromatome paarweise in Orthostellung addirt werden.

So interessant diese Beobachtung ist, so wenig beweisend ist sie für eine bestimmte Chinonformel. Die Diagonalformel von Claus

---

[1]) Ann. Chem., Suppl. 8, 14.

vermag diese Reaction genau so gut zu erklären, wie die Formel mit 2 Doppelbindungen, selbst wenn Nef bewiesen hätte, dass die Bromatome im Dibromid die Orthostellung wirklich einnehmen. Dieser Nachweis würde höchstens als zu Gunsten von Fittig's Formel sprechend geltend gemacht werden können, die andere Formel jedoch keineswegs ausschliessen. Nef ist nun allerdings der Meinung, Beweise für die Orthostellung der Bromatome beigebracht zu haben. Das ist aber keineswegs der Fall. Alle Eigenschaften der Chinonbromide lassen sich auch verstehen, wenn man unter Zugrundelegung der Diagonalformel die paarweise Addition in p-Stellung annimmt. Die Resultate der Beobachtungen Baeyer's bei dessen Untersuchung der Wasserstoff-Additionsprodukte der Terephtalsäure (ihre Richtigkeit vorausgesetzt) ohne weiteres auf das Chinon und seine Abkömmlinge zu übertragen, ist zum mindesten sehr gewagt. Es ist nicht zulässig, einfach vorauszusetzen, dass die Addition von Brom an das Chinon nach denselben Gesetzen und in gleicher Weise erfolgen muss, wie die Addition an die Hydroterephtalsäuren. Das Chinon ist ein Sauerstoff-Additionsprodukt, die Hydroterephtalsäuren dagegen sind Wasserstoff-Additionsprodukte. Ebenso gut wie wir wissen, dass bei der Substitution der Benzolderivate z. B. die Nitrogruppe anders orientirt, wie Hydroxyl, ebenso leicht ist es denkbar, dass bei der Addition der Sauerstoff anders orientirt, wie der Wasserstoff. Ja es ist, um nichts unerörtert zu lassen, denkbar, dass die Addition des Broms an das Chinon überhaupt gar nicht am Kohlenstoff, sondern am Sauerstoff stattfindet, so dass derselbe hier vierwerthig functionirte. Die Möglichkeit der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs ist meiner Ansicht nach in allen den Fällen ins Auge zu fassen, wo es sich um lockere Additionen an Sauerstoffverbindungen handelt. Damit soll nicht gesagt sein, dass ich letzterer Möglichkeit für die Formulirung der Chinonbromide den Vorzug gebe. Sie musste indess herangezogen werden,

um die Schwäche von Nef's Beweisführung hinreichend deutlich zu machen.

Endlich muss ich doch noch etwas näher auf den Inhalt der Fussnote S. 168 eingehen, wo die Behauptung aufgestellt wird, „ich hätte Versuche beschrieben, deren Ausführung sich Nef mit vollem Recht reservirt habe." Als Beweise sind die Arbeiten von Nef, Ber. 20, 2027 und Am. Chem. J. 11, 17 citirt. Hierzu muss ich zunächst bemerken, dass in der Abhandlung Ber. 20, 2027 nichts von einer derartigen Reservation zu finden ist, sondern nur gesagt wird, dass dort begonnene Versuche fortgesetzt werden sollen.

Allein ganz abgesehen hiervon, möchte ich doch fragen, ob Hr. Nef „mit vollem Recht", wie er sagt, wirklich verlangen kann, dass kein Chemiker ausser ihm die schon vor ihm studirte Einwirkung von Alkalien auf halogensubstituirte Chinone, insbesondere auf das längst bekannte, vielseitig untersuchte und nicht von ihm entdeckte Chloranil, weiter bearbeiten darf, wenn er sich vorgenommen hat, derartige Untersuchungen auszuführen. Das macht beinahe denselben Effect, wie wenn sich heute ein Chemiker die Untersuchung des Benzols vorbehalten wollte.

Aachen, im November 1890. Anorg. Laboratorium der technischen Hochschule.

Zur Indigodarstellung mittelst Phenylglycin;

von

Karl Heumann.

Im letzten Heft dies. Journ. (Bd. 42, S. 565) machte Herr Lederer einige Angaben, welche die Geschichte der Indigosynthese aus Phenylglycin genügend aufklären, da er zugiebt vor Abfassung seiner Publication von meiner Patentanmeldung über die Darstellung des Indigos aus Phenylglycin gewusst zu haben. Dass er dies in seiner Publication nicht erwähnt, entspricht wohl kaum dem herkömmlichen Brauch. Dass Herr Lederer selbständig die Indigobildung aus Phenylglycin beobachtete, habe ich nicht bezweifelt.

Beifügen will ich noch, dass mein Verfahren durch die deutsche Patentanmeldung bereits frühzeitig (etwa 2 Monate vor Erscheinen des Lederer'schen Aufsatzes) in die Fachjournale übergegangen war; so enthält, um nur ein Beispiel anzuführen, die Süddeutsche Apothekerzeitung vom 31. Juli bereits einen sehr eingehenden, fast wörtlichen Bericht über meine Patentanmeldung. Als Stütze seiner „Annahme", dass die Phenylglycinalkalischmelze Indigo und nicht einen Leukokörper enthalte, erwähnte Hr. Lederer das Verhalten des Indigos gegen schmelzendes Natron.

Dieser mir längst bekannte Versuch zeigt wohl nichts Anderes, als was schon vor dreissig und mehr Jahren über das Verhalten des Indigos in der Kalischmelze (Kali und Wasser bei 130°—150°) beobachtet wurde, nämlich eine tiefgreifende Zersetzung des Indigos, wobei ein Leukokörper gebildet wird, welchen die früheren Chemiker Indigweiss nannten; möglichen Falles ist es statt dessen Indoxyl.

Zweifellos zeigt der Versuch, dass Indigo gegen schmelzende Alkalien sehr wenig widerstandsfähig ist und alsbald neben anderen Produkten die haltbare Leukoverbindung liefert.

Welches aber auch das Resultat dieses Versuches sein möge, es kann Hrn. Lederer's „Annahme" nicht stützen, denn es ist eine gar nicht mehr zu bezweifelnde Thatsache,

dass die Phenylglycinalkalischmelze einen Leukokörper enthält, wie ich in meinen Publicationen (Auflösen der Schmelze in einer Wasserstoffatmosphäre) nachgewiesen habe. Dies wurde neuerdings auch von Hrn. Biedermann und Lepetit[1]) bestätigt.

Dass Hr. Lederer die Bildung dieses Leukokörpers übersehen hat, schafft doch die hundertfach constatirte Thatsache nicht aus der Welt!

Zürich, im December 1890.

Ueber eine aus Pflaumenpektin entstehende Zuckerart;

von

R. W. Bauer.

20 Kilogrm. Pflaumen des Jahres 1885 ergaben 40 Grm. Pflaumenrohpektin. Dieses Zellsaftpektin wurde mit 400 Grm. 5procent. Schwefelsäure erst 4 Stunden, dann der nicht invertirte Rest mit 300 Grm. derselben Schwefelsäure weitere 4 Stunden gekocht. Die erste und die folgende Inversion wurden vereinigt, mit Schlemmkreide neutralisirt, und mit 90procent. Alkohol die abgedampften Syrupe extrahirt. Nach 5 Jahren zeigte das Filtrat, welches noch mit Thierkohle behandelt war, noch keine Krystallisation und wurde nun nach E. Fischer mit essigsaurem Phenylhydrazin erwärmt, wobei eine ziemliche Menge eines arsengelben Phenylglukosazons von optischer Inactivität in wässriger und alkoholischer Lösung und dem Schmelzp. 156° entstand. Es dürfte nach E. Fischer[2]) Arabinosazon $C_{17}H_{20}N_4O_3$ vorliegen, da Xylosazon[3]) zwar denselben Schmelzpunkt, aber nicht dasselbe Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl zeigt.

Memel, Ende 1890.

---

[1]) Ber. **23**, 3289.
[2]) Das. **23**, 2119.
[3]) Ann. Chem. **248**, 142.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von Prof. Nencki in Bern.

III. Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Carbonsäuren;

von

H. Frey und **M. Horowitz.**

Bei der Leichtigkeit, mit welcher aus Säuren und Phenolen beim Erhitzen mit Chlorzink Oxyketone entstehen, lag der Gedanke nahe, die gleiche Reaction auch auf aromatische Kohlenwasserstoffe anzuwenden; zumal schon früher A. Michaelis[1]) nach der Methode von Friedel und Crafts durch Kochen von Essigsäureanhydrid und Toluol mit Chloraluminium das Tolylmethylketon erhalten hat.

Eisessig mit Chlorzink und Toluol am Rückflusskühler im offenen Kolben erhitzt, wirkt auch bei längerem Kochen auf den Kohlenwasserstoff nicht ein. Es wurden deshalb 20 Grm. Toluol und 20 Grm. Essigsäure mit 30 Grm. Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre 10—15 Stunden lang auf 180°—200° erhitzt. Bei dieser Temperatur trat nach und nach eine Reaction ein, unter Bildung eines schwärzlichen, schmierigen Produktes. Der Process wurde für vollendet gehalten, als sich die ursprünglich getrennten klaren Flüssigkeiten vollständig in diese dickflüssige Masse verwandelt hatten. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter starkem Druck Salzsäure. Der ganze Inhalt der Röhre wurde mit Wasser ausgespült, wodurch das Chlorzink und die Essigsäure in Lösung gingen, während ein leichteres Harz, von angenehmem, an Acetophenon erinnernden Geruch, darauf schwamm. Das Harz wurde mit verdünnter Natronlauge im Dampfstrome destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ausser Toluol ein auf dem Wasser schwimmendes, angenehm riechendes Oel über, das, wie die spätere Untersuchung zeigte, das gesuchte Tolylmethylketon war. Der

[1]) Ber. 1882, S. 185.

alkalische Retortenrückstand wurde filtrirt und mit Salzsäure angesäuert, wobei eine in weissen Nadeln krystallisirende Säure sich abschied. Die Menge der erhaltenen Krystalle war aber zu gering, um eine eingehende Verfolgung der Reaction zu ermöglichen. Mit Zinnchlorid in gleicher Weise angestellte Versuche ergaben noch schlechtere Ausbeute.

Man musste deshalb danach trachten, die Reaction schon bei niedrigerer Temperatur ohne Druck einzuleiten. Es ist uns auch gelungen, unseren Zweck zu erreichen, nachdem wir auf Vorschlag von Prof. Nencki als wasserentziehendes Mittel nicht Chlorzink allein, sondern Chlorzink und Phosphoroxychlorid gleichzeitig angewandt haben. Es werden dabei nicht allein aus dem Kohlenwasserstoff und der Fettsäure die entsprechenden Ketone gebildet, sondern es entstehen in Folge secundärer Zersetzung aromatische Carbonsäuren, und es dürfte in manchen Fällen diese neue Bildungsweise der letzteren von praktischer Bedeutung sein.

Wir wollen zunächst den Verlauf der Reaction und die dabei auftretenden Produkte beschreiben, es wird dann leicht sein, den dabei stattfindenden chemischen Process zu verstehen.

Wir beginnen mit der Reaction zwischen Essigsäure und Toluol, wobei ausser Tolylmethylketon und einem harzigen Körper hauptsächlich Paratoluylsäure entsteht.

In einem gut getrockneten Kolben, welcher mit Rückflusskühler versehen ist, werden 2 Theile Eisessig, 2 Theile gekörntes Chlorzink und 1 Theil Toluol unter häufigem Umschütteln bei 105°—110° auf dem Paraffinbade gekocht. Dadurch geht das Chlorzink nach und nach vollständig in Lösung, und es bilden sich zwei scharf getrennte Schichten. Ist dies erreicht, so wird durch den Kühler in kleinen Portionen 1 Theil Phosphoroxychlorid eingetragen. Dieses muss mit Vorsicht geschehen, weil die Einwirkung von $POCl_3$ leicht zu heftig werden kann. Deshalb ist es nothwendig, vor dem Nachgiessen jeweilen tüchtig umzuschütteln und während desselben den Kolben aus dem Paraffinbade herauszuheben. Gleich die ersten Antheile von $POCl_3$ bewirken eine lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, welche bis zum Ende der Reaction anhält und durch ihre jeweilige Quantität ein Kriterium für den mehr oder weniger schnellen Verlauf der

Einwirkung abgiebt. Sobald alles Phosphoroxychlorid hinzugefügt ist, beginnt der Kolbeninhalt, der bis zu diesem Momente klar und farblos bleibt, gelb zu werden, und zwar zuerst die untere der beiden Schichten. Man regulirt nun den Brenner so, dass die Flüssigkeit fortwährend in schwachem Kochen erhalten wird, was einer continuirlichen Temperaturerhöhung von 115°—120° entspricht. Je nach der Menge der verwendeten Substanzen, 30—50 Grm. Toluol, dauert diese letzte Phase $^1/_2$—1 Stunde. Während dieser Zeit vermischen sich die zwei ursprünglichen Schichten, und die Farbe der dickflüssig werdenden Masse wird zunächst bräunlich, dann dunkelgrün und zuletzt tief grünlich-schwarz. Wenn diese Farbennuance auftritt, so geht die Reaction ihrem Ende entgegen. Dasselbe ist erreicht, wenn statt der einzelnen grossen Chlorwasserstoff-Blasen, die bis dahin fortwährend aufsteigen, auf einmal eine Menge kleiner Bläschen, oft explosionsartig im Kolben entstehen, die zwar noch immer Salzsäure enthalten, aber eine weitergehende Umsetzung der Körper anzeigen, was aus der reichlicheren Verharzung und der geringeren Ausbeute ersichtlich ist. Sobald diese Erscheinung sich zeigt, entfernt man den Kolben sofort aus dem Paraffinbade und lässt am Kühler erkalten. Die völlig abgekühlte Masse wird dann mit viel Wasser versetzt, und das hierdurch abgeschiedene Harz durch Scheidetrichter von der wässrigen Lösung, welche phosphorige Säure, Salzsäure und Chlorzink enthält, getrennt und mit 5procent. Natronlauge ausgekocht. Dadurch wird die gebildete Paratoluylsäure als Natronsalz aus dem Harze ausgezogen, während letzteres zugleich eine härtere Consistenz annimmt. Die Menge desselben blieb auch bei der sorgfältigsten Leitung des Processes immer ziemlich beträchtlich, ja es scheint sogar, dass die Verharzung zur Bildung der Säure unerlässlich ist. Alle Versuche einer weiteren Verarbeitung dieses Nebenproduktes blieben ohne Erfolg, da weder mit H_2SO_4, HNO_3 etc. noch mit Alkohol, Aether, Benzol etc. ein krystallinischer Körper erhalten werden konnte. Die mit NaOH gewonnene gelbliche Lösung wird filtrirt und mit concentrirter Salzsäure versetzt, wodurch die Paratoluylsäure als weisses Pulver ausfällt. Von Beimengungen kann dieselbe am besten gereinigt werden durch noch-

maliges Lösen in NaOH oder Na_2CO_3 und Fällen mit Salzsäure.

Die oben beschriebene Gewinnungsweise der Paratoluylsäure ist am ausgiebigsten, wenn ca. 80 Grm. Chlorzink, 40 Grm. Toluol und 40 Grm. Phosphoroxychlorid zur Verwendung kommen. Bei diesem Verhältniss kann bei vorsichtiger Leitung des Processes eine Ausbeute an Säure von 30%—35% des angewandten Toluols erhalten werden. Versuche in grösserem Maassstabe hatten immer relativ geringere Ausbeute an Säure zur Folge.

Die so erhaltene, mit Salzsäure gefällte Paratoluylsäure ist noch nicht absolut rein und ergaben die Elementaranalysen einen um etwa $^1/_2$% zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Zur völligen Reinigung wurde ein grösseres Quantum der Säure sublimirt, wobei sich dieselbe in feinen, schneeweissen Nadeln ansetzte, die bei der Verbrennung mit der Formel $C_8H_8O_2$ gut stimmende Zahlen ergaben.

0,2499 Grm. der Substanz gaben 0,6473 Grm. CO_2 und 0,1335 Grm. H_2O = 70,66% C und 5,93% H. Die Formel $C_8H_8O_2$ verlangt 70,59% C und 5,88% H.

Der Schmelzpunkt lag bei 176°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde die Säure in Terephtalsäure übergeführt.

Das zuerst von Brückner[1]) erhaltene Dinitroprodukt wurde ebenfalls dargestellt, indem man einen Theil der Toluylsäure in einer Mischung von 20 Thln. Schwefelsäure und 10 Thln. reiner concentrirter Salpetersäure in der Wärme löste. Beim Erkalten krystallisirte die Dinitrosäure aus. Die erhaltenen Krystallblättchen wurden mit Wasser gut ausgewaschen und über SO_4H_2 getrocknet.

0,2119 Grm. der Substanz lieferten 23,8 Ccm. N bei 16° u. 710 Mm. Bst. = 12,15% N; die Formel $C_6H_2(NO_2)_2.CH_3.CO_2H$ verlangt 12,39% N.

Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 158°. Die Dinitrosäure Brückner's schmolz bei 157°—158°.

Bei der Nitrirung tritt ein eigenthümlicher, sehr an Moschus erinnernder Geruch auf, derselbe rührt aber offenbar nur von verunreinigenden Nebenprodukten des zu diesem Zwecke einfach

[1]) Ber. 8, 1678.

durch Fällung mit Chlorwasserstoff gewonnenen Materials her; denn die sublimirte Paratoluylsäure, sowie die später zu erwähnende aus dem Tolylmethylketon gewonnene, zeigten bei der Nitrirung keinerlei Geruch. Auch Brückner hat bei seiner aus Camphercymol gewonnenen Toluylsäure nichts derartiges bemerkt.

Wiederholte Versuche haben uns gezeigt, dass, je grösser die Ausbeute an Säure, um so geringer dieselbe an Keton ist. Um das letztere in grösseren Mengen zu erhalten, ist es nur nöthig das Erhitzen abzukürzen, etwa 10—15 Minuten nach dem Dunkelgrünwerden des Kolbeninhaltes, trotz lebhaftester Chlorwasserstoffentwicklung, die Reaction zu unterbrechen. Dann wird mit Wasserdämpfen das Keton überdestillirt, das Destillat mit Soda deutlich alkalisch gemacht, mit Aether gut durchgeschüttelt, durch Scheidetrichter getrennt und der Aether abdestillirt. Wird nun der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen, so geht zunächst das unveränderte Toluol über. Das zwischen 190°—218° besonders aufgefangene Produkt ergab nach wiederholtem Fractioniren ein constant bei 216°—217° siedendes Oel, was mit der Angabe von Michaelis, 217° für das Methyltolylketon, übereinstimmt. Zur weiteren Identificirung wurde das Dibromid nach der Vorschrift von Michaelis, dargestellt mit dem Unterschiede jedoch, dass man das Bromprodukt nicht in Natronlauge, sondern einfach in Wasser brachte, wodurch nach einigen Tagen die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte. Die durch Umkrystallisiren aus heissem 60procent. Alkohol erhaltenen Krystalle schmolzen bei 99°, die von Michaelis aus concentrirtem Alkohol erhaltenen Schüppchen bei 100°.

0,2047 Grm. der Substanz gaben 0,2612 Grm. AgBr = 54,35 % Br.
Die Formel $C_9H_8Br_2O$ verlangt 54,79 % Br.

Das gleichzeitige Auftreten des Ketons und der Paratoluylsäure und zwar in der Weise, dass mit der grösseren Ausbeute an Säure bei längerem Erhitzen die Menge des erhaltenen Ketons sich verminderte, zeigte deutlich, dass die Bildung der Säure auf Kosten des Ketons geschieht. Um hierüber Aufklärung zu erlangen, wurden in einem Versuche die bei der Reaction auftretenden Gase aufgefangen. Es geschah dies in einem Eudiometer, welches in viel Wasser stand und durch eine

Leitung mit Quecksilberverschluss mit dem Kühlerende verbunden war. Die in grosser Menge sich bildende Salzsäure löste sich vollständig in Wasser auf; daneben aber sammelte sich im Eudiometer, namentlich während der letzten Phase des Processes, ein farbloses Gas an. Dasselbe brannte mit grüngesäumter Flamme und erwies sich daher als Chlormethyl CH_3Cl. Gestützt auf diesen Nachweis, kann man wohl behaupten, dass sich in erster Phase unter der Einwirkung des Chlorzinks und des Phosphoroxychlorids aus Essigsäure und Toluol das Tolylmethylketon bildet. Durch weitere Einwirkung des Phosphoroxychlorids entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl eine Verbindung des Ketons mit dem Phosphoroxychlorid, die dann sofort beim Eingiessen in Wasser in Toluylsäure, phosphorige Säure und Salzsäure zerfällt. Die drei folgenden Gleichungen veranschaulichen die einzelnen Phasen der Reaction:

I. $C_6H_5 . CH_3 + CH_3 . CO_2H = C_6H_4 . (CH_3) . (COCH_3) + H_2O.$

II. $C_6H_4(CH_3) . (COCH_3) + POCl_3 = C_6H_4(CH_3)COPOCl_2 + CH_3Cl.$

III. $C_6H_4(CH_3) . COPOCl_2 + 3H_2O = C_6H_4(CH_3) . CO_2H + H_3PO_3 + 2HCl.$

Da, wie die Gleichung zeigt, die Paratoluylsäure unmittelbar aus dem Keton entsteht, so muss auch das Acetyl in dem Tolylmethylketon relativ zum Methyl in der Parastellung sich befinden. Dieses zuerst von Michaelis und jetzt von uns erhaltene Keton wäre also als das Paramethyltolylketon zu bezeichnen.

Es war nun die nächste Aufgabe, einerseits die Richtigkeit unserer Auffassung, andererseits die Allgemeinheit der Reaction durch Anwendung homologer Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe zu prüfen. Zunächst hat der Versuch folgendes gezeigt. Wenn man statt Essigsäure Propionsäure verwendet und im Uebrigen das Experiment gleich ausführt, so entsteht ebenfalls ausser Harz ein Oel von eigenthümlichem, dem Methyltolylketon ähnlichen Geruch, offenbar Aethyltolylketon, und aus der mit Natronlauge alkalisirten, filtrirten und mit Salzsäure gefällten Lösung wurde Paratoluylsäure vom Schmelzpunkt 167° erhalten. Sowohl am Keton wie an Säure ist die Ausbeute gering, weil die Reaction viel heftiger ist und viel Harz entsteht. Eingehender wurde die Reaction mit Essigsäure und den drei isomeren Xylolen studirt, wo die

Ausbeute an den respectiven Ketonen und Säuren eine verhältnissmässig günstige war. Von den sechs möglichen isomeren Xylylsäuren sind bis jetzt fünf bekannt, und es war von Interesse zu sehen, ob aus Essigsäure und Orthoxylol die sechste von der Stellung $COOH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3$ mittelst der neuen Reaction nicht zu erhalten sei.

Wir begannen unsere Versuche mit reinem m-Xylol (von Kahlbaum in Berlin bezogen) und fanden, dass behufs Erzielung einer möglichst guten Ausbeute es rathsam ist, die Stoffe in beiläufig folgendem Gewichtsverhältniss einwirken zu lassen:

$$ZnCl_2 : C_2H_4O_2 : C_8H_{10} : POCl_3 = 1{,}5 : 1 : 0{,}75 : 1.$$

Das Kochen mit $POCl_3$ soll auch nicht zu lange dauern; bei Verarbeitung von 30 Grm. Xylol wurde der Process nach etwa einer Stunde unterbrochen, obwohl die Salzsäure-Entwicklung noch recht lebhaft vor sich ging.

Grössere Mengen Xylol auf einmal zu nehmen, ist nicht vortheilhaft, bei Verarbeitung von mehr als 50 Grm. war die Ausbeute stets schlecht.

Was die Temperatur betrifft, bei welcher der Process stattfindet, so überschreitet sie nicht 125° im Innern des Kolben.

Die Ausbeute an Xylylsäure erreicht gut 10% des verarbeiteten Xylols.

Um die Xylylsäure aus der Schmelze zu erhalten wird sie nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und durch Scheidetrichter getrennt; es sind nämlich drei Partien zu unterscheiden:

1. eine harzige, sehr dickflüssige Masse;
2. Xylol, das einen Theil des Harzes gelöst enthält;
3. die wässerige Lösung des Chlorzinks und der Mineralsäuren.

Das Harz wird mit verdünnter Natronlauge heiss ausgezogen, und dann aus dem Filtrate die Xylylsäure durch Salzsäure als krystallinischer, gelblich-weisser Niederschlag gefällt. Auch das im Kohlenwasserstoff gelöste Harz wird nach Verjagen des ersteren auf gleiche Weise behandelt.

Die erhaltene Xylylsäure wurde mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen, dann in verdünnter Soda gelöst, mit Salzsäure gefällt und schliesslich aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Die aus reinem m-Xylol erhaltene Säure ist die Orthoparaxylylsäure, $CO_2H:CH_3:CH_3 = 1:2:4$. Sie schmolz bei 122°. Den gleichen Schmelzpunkt fanden auch Kekulé und E. Hepp[1]), während O. Jacobsen[2]), Ador und Meier[3]), E. Kreysler[4]), W. Birukoff[5]) 126° als Schmelzpunkt der Säure angeben.

Die Analyse unseres Präparates ergab folgende Zahlen:

0,1947 Grm. der Substanz gaben 0,5119 Grm. CO_2 und 0,121 Grm. H_2O = 71,7% C und 6,91% H.

Die Formel: $C_6H_3(CH_3)_2 . CO_2H$ verlangt 72,0% C u. 6,66% H.

In ein Gemisch von 15 Grm. Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) und 30 Grm. conc. Schwefelsäure wurden 1,5 Grm. der Orthoparaxylylsäure eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach erfolgter Lösung liess man erkalten und filtrirte die dabei ausgeschiedenen Krystalle auf einem mit Glaspfropfen lose verstopften Glastrichter ab. Sie wurden mit Wasser ausgewaschen, auf poröser Thonplatte getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Elementaranalyse ergab, dass das Produkt eine Dinitroxylylsäure war vom Schmelzp. 197°.

0,2007 Grm. der Substanz gaben 0,328 Grm. CO_2 und 0,0666 Grm. H_2O = 44,57% C und 3,69% H.

0,2171 Grm. gaben 22,8 Ccm. N bei 707 Mm. Bst. und 15° = 11,88% N.

Die Formel: $C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2CO_2H$ verlangt 45,0% C, 3,33% H und 11,67% N.

Will man das neben der Xylylsäure gebildete Dimethylacetophenon gewinnen, so ist es rathsam, wenn es sich speciell um eine gute Ausbeute an Keton handelt, weniger $POCl_3$ zu nehmen (etwa $C_2H_4O_2:POCl_3 = 3:2$) und 1 bis 2 Minuten nach Dunkelwerden der Flüssigkeit die Reaction zu unterbrechen. Das im Dampfstrome übergetriebene Keton und unveränderte Xylol werden aus dem Destillate mit Aether extrahirt, die ätherische Schicht durch Scheidetrichter getrennt, und der Aether abdestillirt. Wird der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen, so geht zunächst ziemlich viel unverändertes Xylol über; von 200° ab destillirt ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches besonders aufgefangen und

[1]) Ber. 1874, S. 1418. [2]) Das. 1878, S. 18. [3]) Das. 1879, S. 1968.
[4]) Das. 1885, S. 1712. [5]) Das. 1887, S. 870.

dann wiederholt rectificirt wurde. Es wurde so ein constant zwischen 224°—225° bei 715 Mm. Bst. siedendes Produkt erhalten, welches, wie die Analyse zeigte, das gesuchte Orthoparadimethylacetophenon $COCH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:4$ war und jedenfalls mit dem von Ad. Claus[1]) durch Erhitzen von Metaxylol mit Chloracetyl und Aluminiumchlorid erhaltenen Keton identisch ist.

0,435 Grm. Substanz gaben 1,2871 Grm. CO_2 und 0,324 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$:	Gefunden:
C	81,08	80,70 %
H	8,1	8,27 „

Die Ausbeute an Keton beträgt gut 25% des angewendeten Xylols. Hingegen wird auf diese Weise aus dem alkalischen Destillat nach Einengen und Fällen mit Salzsäure verhältnissmässig wenig Xylylsäure gewonnen.

5 Grm. des Ketons wurden in einem Kölbchen mit 11 Grm. Brom versetzt — also der theoretisch erforderlichen Menge, um das Dibromid zu erhalten — und dann etwa 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der ausgeschiedene Körper wurde schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem er sich nach zweimaliger Krystallisation in sehr schönen rhombischen Prismen ausscheidet. Er schmilzt bei 69°. Merkwürdiger Weise ergaben die Analysen zweifellos, dass es das Tribromsubstitutionsprodukt ist, welches auf diese Weise erhalten wurde.

1. 0,2825 Grm. Substanz gaben 0,4132 Grm. AgBr.
2. 0,1866 Grm. Substanz gaben 0,2109 Grm. CO_2 u. 0,045 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_9OBr_3$:	Gefunden:
C	31,17	30,82 %
H	2,34	2,68 „
Br	62,34	62,24 „.

Nachdem wir den Verlauf der Reaction am m-Xylol kennen gelernt hatten, wurden die gleichen Versuche mit den beiden anderen isomeren Xylolen (ebenfalls von Kahlbaum bezogen) angestellt.

Das p-Xylol führte zur Xylylsäure $COOH : CH_3 : CH_3 = 1:2:5$, welche bei 132° schmilzt. Diese Säure wurde zuerst von Jakobsen[2]) beschrieben.

---

[1]) Ber. 1886, S. 230. [2]) Das. 1881, S. 2111.

Das o-Xylol lieferte die Xylylsäure $COOH:CH_3:CH_3 = 1:3:4$ mit dem Schmelzp. 163°.

Die aus dem käuflichen, nicht in die einzelnen Isomeren getrennten Xylol dargestellten Xylylsäuren hatten beträchtliche Abweichungen in den Schmelzpunkten; so erhielten wir eine bei 118° schmelzende Säure, während ein anderes Xylol zu einer Xylylsäure mit dem Schmelzp. 97° führte. Dies scheint die o-Xylylsäure zu sein ($COOH:CH_3:CH_3 = 1:2:6$). Dass es wirklich Xylylsäure war, wurde durch Analysen bestätigt.

1. 0,1856 Grm. Substanz gaben 0,4909 Grm. CO_2 u. 0,1193 Grm. H_2O.
2. 0,1793 Grm. Substanz gaben 0,4735 Grm. CO_2 u. 0,1145 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	72	72,13	72,02 %
H	6,66	7,14	7,10 „

Von den sechs theoretisch möglichen Dimethylbenzoësäuren wurden somit nach dem von uns angewandten Verfahren vier dargestellt. Niemals gelangten wir jedoch zur Mesitylensäure ($COOH:CH_3:CH_3 = 1:3:5$) oder zur bisher unbekannten Xylylsäure $COOH:CH_3:CH_3 = 1:2:3$. Das o-Xylol, aus welchem letztere Säure hätte entstehen können, giebt stets nur die Xylylsäure $COOH:CH_3:CH_3 = 1:3:4$.

Als Metaxylol mit Buttersäure und Chlorzink erhitzt wurde, war nach Auflösung des Chlorzinks nur eine Schicht wahrnehmbar und schon nach geringem Zusatz von $POCl_3$ und kurzem Kochen nahm die Flüssigkeit eine bräunliche Färbung an, worauf der Process sofort unterbrochen wurde. Aus der im Dampfstrome destillirten Schmelze wurde durch Ausschütteln des Destillates mit Aether ausser Xylol noch ein nach wiederholter Rectification zwischen 240°—250° siedendes Oel gewonnen, von sehr angenehmem, ein wenig an Citronenöl erinnernden Geruch, das jedenfalls das Xylylpropylketon $C_8H_9—CO—CH_2—CH_2—CH_3$ war. Die geringe Menge des Rohproduktes verhinderte uns, das Keton völlig rein darzustellen. Deshalb wurden auch bei der Elementaranalyse nur annähernd mit der Formel $C_{12}H_{16}O$ stimmende Zahlen erhalten.

0,263 Grm. Substanz gaben 0,7836 Grm. CO_2 u. 0,2098 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O$:	Gefunden:
C	81,82	81,26 %
H	9,09	8,86 „

Aus dem alkalischen Destillat wurde nach Einengen mit Salzsäure wenig Säure gefällt, die sich nach Umkrystallisiren aus Alkohol durch ihren Schmelzp., 122°, als Orthoparaxylylsäure erwies.

Die besten Ausbeuten sowohl an Ketonen, wie Carbonsäuren wurden aus Essigsäure und den drei isomeren Xylolen erhalten. Aus Benzol konnten wir trotz Variation der Bedingungen weder Acetophenon, noch Benzoësäure erhalten. Bei Anwendung von Cymol muss das Kochen mit $POCl_3$ längere Zeit andauern, aber selbst in diesem Falle erhielten wir durch Ausziehen mit Natronlauge und Fällen mit Salzsäure nur wenig von der erwarteten Säure, die mehrmals durch Lösen in verdünnter Soda und Fällen mit Salzsäure gereinigt wurde. Die Elementaranalysen ergaben, dass es eine Cymolcarbonsäure war $= C_6H_3 . CH_3 . C_3H_7 . CO_2H$, Schmelzp. 62°. Die Säure ist daher mit der von E. Paternó und P. Spica[1]) erhaltenen identisch. Aus Naphtalin und Essigsäure haben wir ebenfalls bei Anwendung dieser Reaction nichts erhalten, das Naphtalin blieb unverändert.

Obgleich fast ein Dutzend Methoden zur Darstellung aromatischer Carbonsäuren existiren, so ist doch die von uns beschriebene deshalb von Interesse, weil gleichzeitig auch die Ketone entstehen und aus der Säure die relative Stellung der Ketongruppe bestimmt werden kann. Wahrscheinlich ist die intermediär entstehende Verbindung mit Phosphoroxychlorid die Ursache der die Ausbeute vermindernden Verharzung. Wir haben daher das Phosphoroxychlorid zu umgehen gesucht und ein Gemenge von Chlorzink, Metaxylol und Acetylchlorid in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben erhitzt. Die Flüssigkeit nimmt zunächst eine gelbliche Farbe an, die sich sehr bald in eine dunkelbraune verwandelt, worauf der Process beendigt ist. Bei Verarbeitung geringer Mengen war dies nach kaum 15 Minuten der Fall. Das Reactionsprodukt wurde zunächst mit Wasser erwärmt, um das Chlorzink zu entfernen; das dabei oben abgeschiedene braune Oel wurde im Dampfstrome destillirt, das Destillat mit Soda alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Der Rückstand wurde fractionirt

[1]) JB. 1879, S. 725 u. Ber. 1879, S. 2366.

und gab eine Ausbeute von nahezu 25% an Dimethylacetophenon. An Säure wird aber auf diese Weise nur wenig gewonnen. Der Vorgang mit Propionylchlorid verlief ebenso. Wir erhielten auf die nämliche Weise das schon früher von Ad. Claus und E. Fickert[1]) beschriebenen Xylyläthylketon, jedoch keine Säure.

Bemerkungen über die relative Drehung einfach gebundener Kohlenstoffatome;

von

Arnold Eiloart.

In ihrer Veröffentlichung „Ueber das Kohlenstoffatom und die Valenz“[2]) stellen V. Meyer und Ed. Riecke folgenden Satz auf: „Für die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome giebt es zwei verschiedene Arten der Verkettung, eine solche, welche freie und verschieden gerichtete Rotation gestattet, eine zweite, welche dieselbe ausschliesst.“ Nun aber dehnt V. Meyer in seinem Vortrage über die Stereochemie[3]) diese Theorie weiter aus, und giebt die Gründe an, welche ihn bestimmen, in der grossen Mehrzahl der Fälle freie Drehung[4]) anzunehmen. Diese letzte Anschauung ist nun verändert worden. Jetzt wird folgende Meinung ausgesprochen: „Völlig freie Drehung wird vermuthlich nur bei Identität der Substituenten bestehen.“[5]) Auch hier findet sich die das Perchloräthan betreffende Schlussfolgerung wiederholt. Bei dieser Substanz könnten nach Meyer, wenn keine Rotation stattfindet, wenigstens zwei Isomeren existiren, das eine, in welchem die Chloratome des einen Kohlenstoffatoms gerade gegenüber

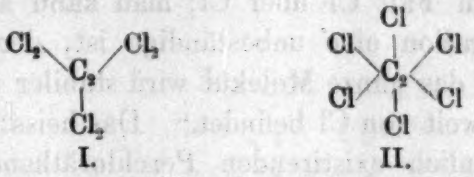
---

[1]) Ber. 1886, S. 3182. [2]) Das. 21, 949. [3]) Das. 23, 567.

[4]) Unter freier Drehung ist, wenn ich mir die Sache richtig vorstelle, zu verstehen, dass eine Drehung sämmtlichen Molekülen einer Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur zukommt.

[5]) Auwers u. Meyer, Ber. 23, 2082.

denjenigen des anderen, und das zweite, in welchem die Chloratome des einen Kohlenstoffatomes gerade mitten zwischen denjenigen des anderen stehen. Von oben gesehen werden die Isomeren so dargestellt:

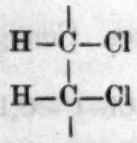


I. II.

„Den Umstand, dass in Wahrheit eine solche Isomerie niemals, weder beim Chloräthan, noch der Bernsteinsäure, noch den zahlreichen analogen Körpern beobachtet wird, erachte ich als wichtigsten Grund für die Ansicht, dass die einfach verbundenen Kohlenstoffatome um die Axe der verbindenden Valenz sich drehen können, dass sie dies in der grossen Mehrzahl der Fälle wirklich thun, und dass nur, wenn ganz bestimmte Ursachen sich entgegenstellen, die Rotation aufgehoben wird.“[1])

Was die Bernsteinsäure angeht, so glauben Auwers und Meyer jetzt auf Grund in neuester Zeit vorgebrachter Beweise, dass keine Rotation stattfindet. Wie dies auch sein mag, halte ich die Annahme, dass Rotation beim Chloräthan stattfinde, für unnöthig. Mir scheint auch diese Anschauung von einem Satz Meyer's unterstützt zu werden.

In der Formel



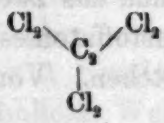
(wo die mit den freien Valenzen verbundenen Atome nicht in Betracht kommen) „steht H über H und Cl über Cl; man kann annehmen, dass diese Configuration eine unbeständige ist, denn der Wasserstoff übt eine Anziehung auf das Chlor aus, und das ganze Molekül wird stabiler sein, wenn sich H in der Nähe von Cl befindet.“[2])

Damit sich nun diese Schlussfolgerung auf das Perchloräthan bezieht, dürfen wir es so ausdrücken:

---

[1]) V. Meyer, Ber. 23, 592. [2]) A. a. O. S. 584.

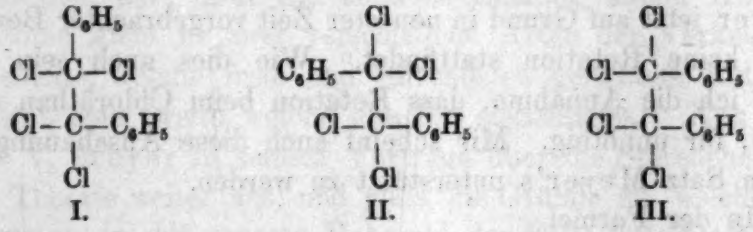
In der Formel



steht in jedem Fall Cl über Cl; man kann annehmen, dass diese Configuration eine unbeständige ist, denn Chlor stösst Chlor ab und das ganze Molekül wird stabiler sein, wenn sich Cl möglichst weit von Cl befindet." Das heisst aber: die Zahl der wahrscheinlich existirenden Perchloräthane ist auf eins (Formel II oben) reducirt, auch ohne Zuhülfenahme der Rotationstheorie.

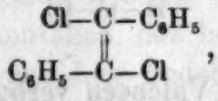
Es giebt nun eine andere Annahme über Rotation einfach gebundener Kohlenstoffatome, die, wie es scheint, bei diesen Erörterungen übersehen worden ist. Die experimentelle Grundlage dieser Theorie wurde durch die Arbeit über Tolantetrachlorid von Blank[1]) im Wislicenus'schen Laboratorium gelegt.

Bei der Reduction des Tetrachlorids zu den Dichloriden kommen nur drei Configurationen jenes in Betracht:

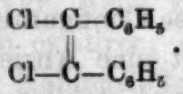


I. II. III.

Es liefern zwei dieser Configurationen (I und II) das stabile Dichlorid



die dritte das unbeständige Dichlorid



Der Rotationstheorie zufolge kommen diese drei Configurationen gleich häufig vor. Es sollte also ein Drittel der Reductionsausbeute aus dem nicht stabilen Dichlorid bestehen.

---

[1]) Ann. Chem. 248, 17.

Das bei 20° gefundene Verhältniss wurde aber um 8% geringer gefunden. Erhalten wurden 1. 4,85 Grm., 2. 4,75 Grm., statt der theoretischen Ausbeute 5,19 Grm.

Hier liegt also ein Fall vor, wo Rotation einigen, nicht aber allen Molekülen zukommt. Neben diesen Versuchen giebt Blank den Umriss einer Theorie[1]), die man wohl eine Dissociationstheorie der Rotation nennen darf. Zur Stütze derselben dient der Beweis, dass das Verhältniss des erhaltenen nicht stabilen Dichlorides, und demnach die Anzahl der von Rotation berührten Moleküle, mit der Temperatur zunimmt. Die Blank'schen Resultate beweisen weiter, wenn man sie im Zusammenhang mit einigen von mir[2]) angestellten Versuchen betrachtet, dass das Maximal-Verhältniss der Tetrachloridmoleküle, welche das nicht stabile Dichlorid liefern können, einem Drittel der ganzen Anzahl — also dem theoretischen Verhältniss — sehr nahe kommt; die Rotation ist ganz allgemein geworden.

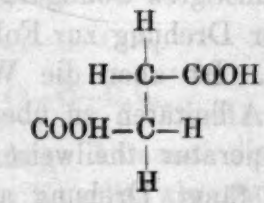
Der Unterschied zwischen der Blank'schen Auffassung und der Theorie der freien Rotation wird sehr auffallend, wenn wir die verschiedene Bedeutung beachten, welche sich, je nachdem wir der einen oder der anderen Theorie folgen, mit dem Ausdruck „begünstigte Configuration" verknüpft.

Nach der „Dissociationstheorie" ist die Bedeutung klar. Die begünstigte Configuration ist diejenige, welche die Moleküle anzunehmen streben in Folge der Thätigkeit der lenkenden Affinitäten ihrer Componenten. Sie nehmen diese Configuration an und behalten dieselbe, wenn die Wärmebewegung nicht zu gross ist, in welcher Configuration auch sie sich zuerst bilden, weil ihre Componenten gezwungen sind, sich nach dieser Configuration hin zu drehen; dieselben Affinitäten, welche diese Drehung nach der begünstigten Configuration bewirkten, haben auch das Aufhören der Drehung zur Folge, sobald diese Configuration erreicht ist. Ist aber die Wärmebewegung stark genug, die lenkenden Affinitäten zu überwinden — was auch bei gewöhnlicher Temperatur theilweise oder vollständig der Fall sein kann — so fängt Drehung an. Wir müssen uns

[1]) A. a. O. S. 21.
[2]) Am. Chem. Journ. 12, 243.

auch daran erinnern, dass der Ausdruck sich nur auf die bei gewöhnlicher Temperatur begünstigte Configuration bezieht; denn spricht man von den irgend eine Configuration begünstigenden Affinitäten, so denkt man daran, wie diese Affinitäten bei gewöhnlicher Temperatur ihre Thätigkeit äussern. Oberhalb 1500° z. B. fängt Chlorwasserstoff an sich zu zersetzen und weit unterhalb dieser Temperatur würde die verhältnissmässig schwache Anziehung von H zu Cl, sobald ein jedes dieser Atome mit Kohlenstoff in Verbindung steht, überwunden werden, die angegebene Configuration wird aufhören, begünstigt zu sein. Die die hohe Temperatur begleitende intramolekulare Störung würde diese Configuration gleich wie die anderen mechanisch unbeständig machen, und es würde jede Configuration gleich häufig vorkommen. Erst bei dieser Temperatur also, bei welcher die Ausdrücke „begünstigt" und „nicht begünstigt" keine Bedeutung mehr besitzen, wird der Ausdruck „freie Rotation" — auf sämmtliche Moleküle bezogen — einen Sinn haben. Nur bei abnehmender Temperatur, wenn die Rotation aufhört, allgemein zu sein, wird irgend eine Configuration anfangen, begünstigt zu sein; die lenkenden Affinitäten gewinnen wieder die Oberhand, und es tritt die von Blank herrührende Analogie mit der Dissociation zu Tage.

Welchen Begriff hat man nun nach der Theorie der freien Rotation mit einer „begünstigten Configuration" zu verbinden? Wie unterscheidet sich die begünstigte von irgend einer anderen Lage? Die einzige Antwort, die ich finde, liegt in folgendem Satz ausgesprochen; derselbe bezieht sich auf die Bernsteinsäure: „Durch die Anziehung, welche Wasserstoff auf Carboxyl ausübt, wird sich vorwiegend die begünstigtere Form bilden, welche dem Schema

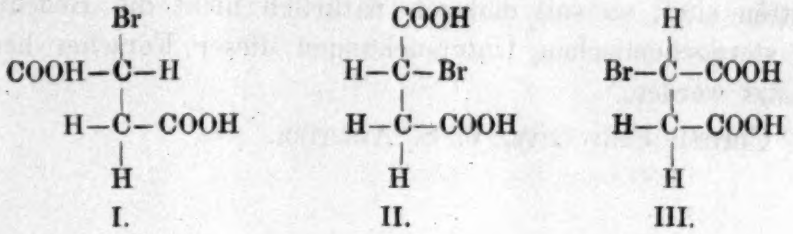


entspricht.

Wenn die Atome unter dem Einfluss der Wärmebewegung ihre Rotation um die gemeinsame Valenz als Axe ausführen,

so werden sie sich doch am häufigsten in der Lage der begünstigten Configuration befinden."[1])

Man sieht gleich ein, dass die Wahrheit der letzten Angabe gänzlich von der Zusammensetzung der betreffenden Verbindung abhängt. Ersetzen wir ein At. Wasserstoff durch Brom, so veranschaulichen folgende Formeln gerade das Gegentheil:



I. II. III.

Es finden sich die Atome, wenn sie ihre Rotation ausführen, am häufigsten in den unbegünstigten Configurationen (II und III). Der in dem citirten Satz angegebene Begriff einer „begünstigten Configuration" kann also keine allgemeine Anwendung finden. In der That ist freie Rotation mit der Existenz einer begünstigten Configuration unvereinbar. Diese Thatsache wird auch durch die gegenwärtige Anschauung von Auwers und Meyer anerkannt. „Völlig freie Rotation wird nur bei Gleichheit der Substituenten bestehen."

Schliesslich ist zu bemerken, dass, wenn eine Verbindung in zwei Formen existirt, indem bei bestimmter Temperatur einige seiner Moleküle von Rotation berührt werden, andere dagegen nicht, diese Isomerie sich nicht unbedingt erkennen lassen wird. Unter 100 Molekülen Tolantetrachlorid in alkoholischer Lösung sind bei 20° etwa 92 von Rotation berührt, während 8, wie wir gesehen haben, in der begünstigten Lage sich befinden. Diese Isomerie wurde aber nur durch chemische Versuche entdeckt; beim krystallinischen Tetrachlorid ist keine Andeutung einer solchen bemerkt worden.

Das Vorhergehende möge, wie folgt, kurz zusammengefasst werden:

I. Der theoretische Beweis für die Rotation im Falle des Perchloräthans ist nicht entscheidend.

---

[1]) V. Meyer, Ber. 23, 585.

II. Eine begünstigte Configuration kann nicht zusammen mit freier Rotation existiren.

III. Die rotirende und die nicht rotirende Form einer Substanz können wohl existiren; aber diese Isomerie wird sich häufig unserer Kenntniss entziehen.

Wenn im Vorhergehenden Einzelheiten der von den Herren Auwers und Meyer entwickelten Folgerungen bestritten sind, so soll dadurch natürlich nicht die Bedeutung der stereochemischen Untersuchungen dieser Forscher herabgesetzt werden.

Cornell University, V. S. Amerika.

Beiträge zur Kenntniss des Cochenille-Carmins;

von

Franz Lafar.

I.

Die erste eingehende Untersuchung dieses schönen Farbstoffes verdanken wir bekanntlich Liebermann.[1]) Was dessen Arbeit ganz besondere Wichtigkeit verleiht, ist die darin festgestellte Thatsache, dass die Constitution des Cochenille-Carmins der des Türkischroth-Farblackes in gewisser Hinsicht an die Seite zu stellen ist.

E. Kopp hatte nämlich seinerzeit[2]) nachgewiesen, dass das molekulare Mengenverhältniss zwischen Thonerde und Kalk im Farblack türkischroth gefärbter Stoffe sich durch die Formel $Al_2O_3 : 2CaO$ ausdrücken lasse. Liebermann hat nun gezeigt, dass dieses Verhältniss auch für den Cochenille-Carmin zutrifft.

Wie jedoch Liebermann (a. a. O.) ausdrücklich hervorhebt, stützt sich seine Schlussfolgerung auf die quantitative Untersuchung eines einzigen Carmins. Da nun seitdem[3]) keine

[1]) Ber. 18, 1969. [2]) Das. 8, 980.
[3]) Vergl. Muspratt, Chemie, 4. Aufl., 3, 247.

weitere Analyse eines Carmins veröffentlicht worden ist, so schien es von Interesse, nachzusehen, ob auch andere Carmine des Handels das oben erwähnte Verhältniss aufweisen.

Im Folgenden möge nun die Zusammensetzung eines vom Verf. analysirten Carmins mitgetheilt werden. Bei der Untersuchung kamen die von Liebermann (a. a. O.) mitgetheilten, bewährten Methoden zur Anwendung.

Der untersuchte Farbstoff, als Carminnakarat bezeichnet, stellte ein feines, lockeres Pulver von sattem Ton und lebhaftem Feuer dar. In Ammoniak war er vollständig löslich.

Bei der Bestimmung der Feuchtigkeit zeigte sich, dass erst bei ca. 110° alles Wasser ausgetrieben wurde.

Die Probe verlor

bei 100°—103°	14,56 %
und bei 109°—111°	15,50 „ .

Der Carmin verlor hierbei bedeutend an Feuer.

Er gewann dasselbe auch in dem Falle nicht wieder, wenn man ihn nach dem Trocknen selbst Tage lang in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre stehen liess.

Der Gehalt an Stickstoff betrug 3,49%.

Unter der Annahme, dass derselbe in protëinartigen Antheilen des Carmins enthalten ist, ergiebt sich dessen Gehalt an stickstoffhaltiger Substanz zu 23,26%.

Der Gehalt an Schwefel wurde nach Liebig's Methode zu 0,40% bestimmt.

Mithin:

	Liebermann:	Verf.
Wasser	17 %	15,50 %
Asche	7 „	6,87 „
Stickstoffhaltige Substanz	20 „	23,26 „
Farbstoff (a. d. Differenz)	56 „	54,37 „ .

Rechnet man behufs Vergleichung die von Liebermann sowie auch die vom Verf. gefundenen Zahlen auf entwässerten Carmin um, so ergiebt sich:

	Liebermann:	Verf.:
Asche	8,1 %	8,14 %
Stickstoffhalt. Substanz .	24,7 „	27,6 „
Farbstoff	67,2 „	64,26 „ .

Die fast vollständige Uebereinstimmung der beiden Proben im Aschengehalt ist auffallend.

Die Asche zeigte folgende procentische Zusammensetzung (wobei zur Vergleichung Liebermann's Resultate beigefügt sind):

	Liebermann:	Verf.:
CuO	Spuren	0,35 %
SnO_2	0,67 %	0,14 „
Al_2O_3	43,09 „	40,48 „
Fe_2O_3	Spuren	Spuren
CaO	44,85 %	44,20 %
MgO	1,02 „	0,61 „
Na_2O	3,23 „	5,40 „
K_2O	3,56 „	3,20 „
P_2O_5	3,20 „	2,71 „
SiO_2	Spuren	0,60 „
CO_2 (Diff.)	—	2,31 „ .

Rechnet man beiderseits MgO auf CaO um, so ergiebt sich:

	Liebermann:	Verf.:
Al_2O_3	43,09 %	40,48 %
$(CaO + MgO) = CaO$	46,28 „	45,05 „.

Setzt man das Molekulargewicht

von $Al_2O_3 = 102,8$
und von $CaO = 56,0$

so ergiebt die Rechnung, dass in dem vom Verf. untersuchten Carmin entfallen

auf 102,8 Thle. = 1 Mol. Al_2O_3 . . . 114,4 Thle. CaO.

Es resultirt nun, da $114,4 = 2.044 \times 56$, für den untersuchten Carmin das Verhältniss von

$$Al_2O_3 : (CaO + MgO) = 1 : 2,044.$$

Für den von Liebermann analysirten Carmin findet man auf diese Weise:

$$Al_2O_3 : (CaO + MgO) = 1 : 1,972.$$

Berücksichtigt man nun, dass Versuchsfehler etc. die Resultate beeinflussen müssen, so wird man die Annäherung der Verhältnisszahlen 2,044, resp. 1,972 an den Grenzwerth 2 gewiss auffallend finden, denn die erstere derselben weicht hiervon

um $+ 0,044$, die zweite
nur um $- 0,028$ ab,

Differenzen, die man gewiss wird vernachlässigen dürfen.

Die Zusammensetzung der vom Verf. untersuchten Probe liefert somit eine Bestätigung der oben erwähnten, von Liebermann aufgefundenen Thatsache, dass ebenso wie im Türkischroth-Farblack so auch im Cochenille-Carmin auf je 1 Mol. Thonerde 2 Mol. Kalk, resp. Magnesia vorhanden sind.

Dieser Forderung entsprechen aber die bisher veröffentlichten Vorschriften[1]) für die Darstellung des Carmins durchaus nicht.

Ueber die Resultate von Versuchen zur Darstellung des Carmins, über die Löslichkeitsverhältnisse desselben, wie auch endlich über das merkwürdige Verhalten von Thonerde und Kalk im Carmin gegen chemische Agentien soll in der Folgezeit berichtet werden.

München, December 1890.

Herrn R. Schneider zur Antwort;

von

Alexander Classen.

Herr Schneider findet sich in Bd. 42, S. 553 dies. Journ. zu „Bemerkungen“ über meine im März d. J. publicirte Arbeit, das Atomgewicht des Wismuths betreffend[2]), veranlasst, welche mich zu einigen Gegenbemerkungen nöthigen. Die Bemerkungen des Hrn. Schneider enthalten nicht die geringste Thatsache gegen die Richtigkeit meiner bezüglichen Angaben. Nach Verlauf von etwa 8 Monaten hätte Hr. Schneider wohl positives, durch das Experiment begründetes Material liefern können und nicht nur einfache „Bemerkungen“, ohne jede Grundlage. Dieser von Hrn. Schneider eingeschlagene Weg wird die Frage nicht erledigen, ob die von ihm oder die von mir ermittelte Atomzahl des Wismuths grössere Wahrschein-

[1]) Siehe Schützenberger, Die Farbstoffe 2, S. 338; vergl. auch Berzelius, Lehrb. d. Chemie 4, S. 636.

[2]) Ber. 23, 938.

lichkeit besitzt. In seinen „Bemerkungen“ erkennt Hr. Schneider nun an, „dass mir das nicht geringe Verdienst gebühre, gezeigt zu haben, dass alle bisher zur Reindarstellung von Wismuth angewendeten Methoden nicht zum Ziele führten und dass dagegen das von mir auf elektrolytischem Wege abgeschiedene Metall sich im strengsten Sinne des Wortes als chemisch rein erweise.“

Warum erkennt Hr. Schneider nun nicht consequenter Weise das von mir gefundene Atomgewicht des Wismuths als richtig an oder warum hat Hr. Schneider nicht einfach nach meiner Methode, welche er ja anerkennt, reines Wismuth dargestellt und alsdann bewiesen, dass ich nicht Geschick und Uebung genug besitze, Wismuth in Wismuthoxyd überzuführen? Hr. Schneider kann ja, nach meinen Darlegungen in den Berichten der Chem. Gesellschaft, die Reindarstellung von Wismuth betreffend, am wenigsten Anspruch darauf machen, mit gereinigtem Wismuth gearbeitet zu haben. Der von Schneider eingeschlagene Weg zur Reinigung war nicht einmal geeignet, die Hauptmenge der anderen Metalle, viel weniger die letzten Spuren irgend eines Metalls zu entfernen. Nach Mittheilung des Hrn. Schneider[1]) wurde die Lösung des käuflichen Wismuths in Salpetersäure einfach mit Wasser gefällt, das basische Wismuthnitrat filtrirt, ausgewaschen und mit rohem verkohlten Weinstein, im hessischen Tiegel reducirt. Das erhaltene Metall wurde zuerst mit Salpeter und dann ohne Flussmittel geschmolzen und auf eine Porzellanplatte ausgegossen (Bildung von Oxyd!). Wenn Herr Schneider das Wismuth des Handels näher untersuchen will, so wird er leicht finden, dass dasselbe ganze Procente von Kupfer, Eisen und Blei enthält. Selbst das Wismuth purissimum, aus verschiedenen Bezugsquellen bis zu 60 Mark pro Kilogrm. bezahlt, enthält genannte Metalle in Procenten und nicht, wie Hr. Schneider annimmt, in minimalen Mengen. Durch einmalige Fällung als basisches Nitrat werden daher nicht einmal Kupfer und Eisen entfernt (das Schneider'sche Metall enthielt sicher auch reichlich Silicium), vielweniger das Blei, welches selbst dann nicht getrennt wird, wenn man die

[1]) Pogg. Ann., 82, 305.

Fällung ein Dutzendmal und öfter wiederholt (a. a. O. S. 940). Das von Hrn. Schneider gewählte Verfahren war überhaupt nicht geeignet, reines Wismuth zu liefern, weil durch Reduction mit unreinem Fluss, dazu in einem hessischen Tiegel das Metall nur noch mehr verunreinigt wurde.

In seinen „Bemerkungen" spricht Hr. Schneider nun mit Vorliebe von Spuren und sehr geringem Gehalte von Blei, welches das von demselben angewendete Metall enthalten haben könnte, während es doch zweifellos ist, dass das Wismuth ausser Blei sämmtliche Verunreinigungen des rohen Wismuths, vorzugsweise Kupfer und Eisen (also Metalle mit sehr niedrigem Atomgewicht!) enthalten hat. Eisen und Kupfer lassen sich, wie ich seiner Zeit nachgewiesen und berichtet habe, durch oftmalige fractionirte Fällung des Wismuths entfernen, während Blei hartnäckig dem Wismuth anhaftet. Selbst nach diesen sorgfältigen Reinigungsprocessen sind indes die Mengen von Blei im Wismuth keine Spuren, sondern greifbare Mengen, welche bei der Darstellung grösserer Quantitäten von Wismuth durch Elektrolyse, aus den Lösungen der Superoxydbeschläge in Salzsäure, in Form von Chlorblei auskrystallisiren. Wenn Hr. Schneider demnach das von ihm angewendete Wismuth untersucht hätte, so würde derselbe sein Augenmerk nicht nur auf Blei zu richten gehabt haben. Hr. Schneider darf, falls er heute noch dazu übergeht, hierbei aber nicht nach Methoden verfahren, welche vor 40 Jahren als zuverlässig galten.

Hr. Schneider sucht nun die Differenz zwischen seiner Atomzahl und der von mir gefundenen in der Art der Ausführung der Oxydation des Wismuthmetalls und übersieht derselbe hierbei, dass ich zu gleichen Resultaten gelangt bin, als ich seinen, seiner Zeit angewendeten Apparat benutzt habe. In meiner bezüglichen Mittheilung steht wörtlich: „Die ersten Oxydationsversuche von Wismuth führte ich in dem von Schneider angegebenen Apparate aus, wendete indes statt der Glasgefässe, solche aus Platin an. Ich überzeugte mich bald, dass dieselbe Sicherheit und Genauigkeit sich in einfacherer Weise erreichen liess und verfuhr etc."

Die bezüglichen Bedenken des Hrn. Schneider sind also hinfällig und somit wären auch dessen „Bemerkungen" über-

haupt gegenstandslos, wenn nicht Marignac annähernd dieselbe Zahl erhalten hätte, wie Schneider. Da nun Marignac eine noch von Berzelius anerkannte und belobigte Autorität ist, welche zu demselben Resultat wie Schneider gelangte, so fühlt sich letzterer nach wie vor berufen, jede nicht mit der Schneider'schen übereinstimmende Atomzahl einfach für unrichtig zu erklären.

Marignac führte abgewogene Mengen von Wismuthoxyd in Sulfat über. Zur Reindarstellung von Wismuthoxyd benutzte derselbe das basische Wismuthnitrat des Handels, welches durch fractionirte Fällung gereinigt wurde. In meiner bezüglichen Mittheilung habe ich die Richtigkeit der Marignac'schen Zahl aus zwei triftigen Gründen angezweifelt. Das eine Bedenken richtet sich gegen die Möglichkeit der Reindarstellung von Wismuthnitrat durch fractionirte Fällung überhaupt, da selbst Wismuth subnitricum purissimum nach 16 maliger Fällung aus stark verdünnten Lösungen nicht rein war. Je nach der Art der fractionirten Fällung hat das Marignac'sche wie das Schneider'sche Nitrat, ausser Blei, variable Mengen anderer Metalle enthalten. Ein weiteres Bedenken richtet sich gegen die Marignac'sche Methode. Es steht hier also Versuch gegen Versuch, oder wie es Hrn. Schneider zu sagen beliebt, Autorität gegen Autorität, d. h. Marignac gegen — Classen und wer darf dann noch die Schneider'schen Ergebnisse in Frage stellen?!

Die Ueberführung von Oxyd in Sulfat habe ich durch Eindampfen der salpetersauren Lösung von absolut reinem Wismuthoxyd mit destillirter reiner Schwefelsäure mit grösster Sorgfalt bewirkt und beim Verdampfen (selbstverständlich in einer besonderen Abzugsvorrichtung) der freien Säure ein Thermometer in die mit durchlöchertem Platindeckel bedeckte Platinschale eingesenkt, eine Vorsichtsmassregel, welche Marignac nicht einmal befolgte. Das erhaltene Resultat habe ich früher bereits mitgetheilt und auf Grund desselben die Methode aufgegeben. Die Erfahrungen von Bailey[1]), von welchen ich erst später Kenntniss nahm, sind mit den meinigen vollständig übereinstimmend. Bailey, welcher die Methode der Bestim-

[1]) Journ. Chem. Soc. 1887, S. 676.

mung des Atomgewichts durch Ueberführung in Sulfat zum Gegenstand einer besonderen Arbeit gemacht hat, führte die Versuche in einem besonders construirten Apparate aus, um die Sulfate leicht auf einer bestimmten und langsam sich steigernden Temperatur längere Zeit halten zu können. Er untersuchte die Sulfate von Wismuth, Natrium, Blei, Baryum, Zink, Magnesium und Didym. Bailey erhitzte Wismuthoxyd mit reiner conc. Schwefelsäure und liess die Lösung krystallisiren. Die überstehende Säure wurde abgegossen und ein Theil des schön krystallisirten Wismuthsulfats im Platinschiffchen in den Apparat eingesetzt.

Die Resultate waren folgende:

Wismuthsulfat,	auf	340°	erhitzt,	wog	0,7263 Grm.
„	„	345°	„	„	0,7223 „
„	„	365°	„	„	0,7222 „
„	„	405°	„	„	0,7224 „
„	„	435°	„	„	0,7148 „ .

Ein zweiter Versuch ergab folgendes Resultat:

Wismuthsulfat,	auf	360°	erhitzt,	wog	2,2189 Grm.
„	„	376°	„	„	2,2186 „
„	„	405°	„	„	2,2185 „
„	„	418°	„	„	2,2165 „ .

Die Temperaturen, bei welchen das Gewicht des Wismuthsulfats constant ist und bei welchen es Zersetzung erleidet, liegen also sehr nahe, zwischen 405° und 418°. Wenn nun trotzdem Marignac übereinstimmende Zahlen erhielt, welche zufällig sich den Schneider'schen nähern, so liegt das einfach in dem Umstand, dass Marignac 7 Versuche unter ganz gleichen Verhältnissen und, was nicht richtig war (trotz anerkannter Autorität!), mit gleichen Substanzmengen ausführte.[1]) Die von Marignac ermittelte Atomzahl hat daher, von den oben erwähnten Fehlerquellen ganz abgesehen, überhaupt keinen Werth.

---

[1]) Herr Schneider findet die Grenzen der von mir angewendeten Substanzmengen (19—36 Grm.) noch nicht genügend variirend, hält aber selbstverständlich die von Marignac angewendeten, ganz gleichen Mengen (2,6, 2,8, 2,7, 2,8, 2,8, 2,79 Grm. Bi_2O_3) für genügend abweichend!

Herr Schneider rügt nun noch in seinen „Bemerkungen", dass ich die Versuchszahlen auf den luftleeren Raum berechnet habe, und zieht derselbe zur weiteren Bekräftigung wiederum eine Anzahl von Autoritäten heran. Man kann nun über den Werth solcher Rechnungen verschiedener Ansicht sein, und bleibt es ja jedem unbenommen, die eine oder die andere Zahl zu wählen.

Wenn nun Hr. Schneider zum Schluss seiner Bemerkungen die auf meine Versuche angewendete Mühe und Sorgfalt gütigst anerkennt und nach Ueberlegung des Für und Wider selbstverständlich seine Zahl für unanfechtbar und richtig hält, so lässt sich hiergegen weiter nichts erinnern, da ja der Inhalt der „Bemerkungen" des Hrn. Schneider eben nur Bemerkungen ohne Thatsachen sind. Auf event. weitere Auslassungen des Hrn. Schneider würde ich nur dann eingehen, wenn dieselben wirklich Thatsächliches bringen sollten.

Aachen, anorgan. Laboratorium der Techn. Hochschule, 18. December 1890.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

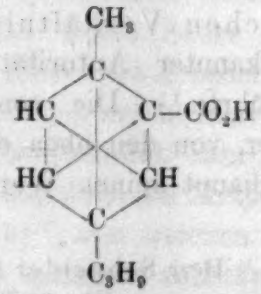
LXXVI. Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat;

von

Ad. Claus.

(Fortsetzung.[1])

p-Cymylcarbonsäure:
(2) Methyl(5)-propylbenzoësäure:



Bei der Oxydation des Ketons, wie auch der Glyoxylsäure mit verdünnter Salpetersäure sowohl, wie auch mit

[1]) Vergl. Bd. **42**, 516.

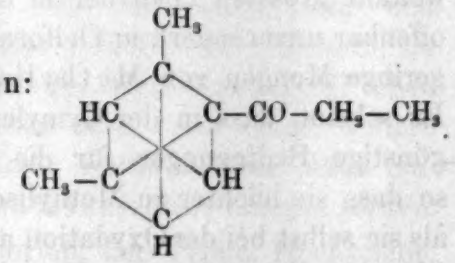
übermangansaurem Kali in der Wärme, wird diese Säure auffallender Weise nicht leicht erhalten, vielmehr geht die Oxydation mit entschieden grosser Vorliebe sofort über die Bildung der Monocarbonsäure hinaus weiter, so dass die oben beschriebene Methylisophtalsäure (Schmelzp. 332° [corr.]) entsteht. — Behandelt man p-Cymyl-α-Ketoncarbonsäure mit der genau für Lieferung von einem Atom Sauerstoff sich berechnenden Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unter gelindem Erwärmen, so erhält man nach beendigter Reaction aus der alkalischen Salzlösung beim Ansäuern den weitaus grössten Theil der in den Versuch eingeführten Säure, offenbar unverändert, in Oelform wieder ausgeschieden, während geringe Mengen von Methylisophtalsäure gebildet sind. — Es scheint, dass in der Cymylcarbonsäure gerade hervorragend günstige Bedingungen für die Weiteroxydation geboten sind, so dass sie leichter zu Methylisophtalsäure weiter oxydirt wird, als sie selbst bei der Oxydation aus der α-Ketoncarbonsäure, oder als diese aus dem Keton entsteht. Man wird für diese interessante Beobachtung übrigens auch unschwer die ebenso einfache wie einleuchtende Erklärung finden, wenn man die neuerdings für die Oxydation alkylirter Carbonsäuren von mir mehrfach festgestellte Regel: — wonach in alkylirten Benzoësäuren einerseits bei gleichwerthiger Stellung verschiedenartiger Alkylreste die längere Seitenkette, andererseits bei ungleichwerthiger Stellung gleichartiger Alkylreste die zur Carboxylgruppe in Meta-, resp. in Para-Beziehung befindliche Seitenkette stets zuerst, also mit Vorzug, der Oxydation anheim fällt, — mit dem Umstand zusammenhält, dass in der p-Cymylcarbonsäure der Propylrest, d. i. die längere Seitenkette, zugleich die für die Oxydation bevorzugte Metastellung zur Carboxylgruppe einnimmt, so dass also in dieser Säure die beiden die Oxydation begünstigenden Bedingungen für denselben Rest vereinigt zur Wirkung kommen.

Nähere Angaben über die Cymylcarbonsäure, die in einigermassen befriedigender Ausbeute nur dadurch gewonnen werden kann, dass man bei langsam geleiteter Oxydation der Cymylglyoxylsäure mittelst angesäuerter Permanganatlösung

das jedesmal entstandene Oxydationsprodukt möglichst sofort durch Wasserdampf entfernt und somit einer weiteren Einwirkung entzieht; — behalte ich Hrn. Neukranz für eine andere Gelegenheit vor. — Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in kleinen, farblosen Nädelchen, sublimirt in langen, schönen, dünnen Nadeln und schmilzt bei 69° (uncorr.).

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,15	74,00 %
H	7,8	7,24 „ .

VII. Aethyl-m-Xylyl-Keton:
Propiono-m-Xylon:
(Nach Untersuchungen von A. Jacquet.[1])



Das nach der gewöhnlichen Methode dargestellte Keton ist im reinen Zustand eine farblose, aromatisch riechende, das Licht brechende Flüssigkeit, die constant bei 238°—239° (uncorr.) siedet. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, leichter als Wasser und mit Wasserdampf wenig flüchtig. Durch Abkühlen auf 10° unter 0° wird es nicht fest. In Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig ist es, wie alle diese Ketone, leicht löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,41	81,74 %
H	8,64	8,93 „ .

Das Phenylhydrazid krystallisirt in schönen, farblosen Blättchen, die in kochendem Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure leicht löslich sind und bei 126° (uncorr.) schmelzen. Wenn die Verbindung nicht ganz rein ist, verändert sie sich beim Aufbewahren mit der Zeit auch im gut verstopften Gefäss, indem sie sich in eine braune, harzige, weiche Masse umwandelt.

Ueber das Oxym, sowie über Reductionsprodukte dieses Ketons soll später an anderem Orte ausführlich berichtet

[1]) Adolph Jacquet: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888.

werden. Ebenso ist das Studium über die Einwirkung von Schwefelammonium und über die Natur und die Eigenschaften des dabei entstehenden Säureamids, im Verein mit der analogen Untersuchung anderer Aethylketone und Propylketone von Bornhäuser zum Gegenstand einer besonderen Arbeit gemacht worden, die gegenwärtig der philosophischen Fakultät dahier als Dissertation vorliegt.

Von besonderem Interesse waren für dieses Keton zunächst und vornehmlich die Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat zur Entscheidung der Frage, wie es sich mit der Darstellung der ihm entsprechenden β-Ketoncarbonsäure verhält. Nach den äusserst eingehenden, in grosser Zahl und unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Versuchen von A. Jacquet muss diese Frage definitiv verneint werden: es ist nicht möglich, die β-Ketoncarbonsäure durch Oxydation aus dem Aethylketon zu erhalten. Dagegen entsteht, so lange man mit beschränkten Mengen des Oxydationsmittels in genügender Verdünnung und in niedriger Temperatur arbeitet, in guter Ausbeute die

m-Xylyl-α-Ketoncarbonsäure: $C_8H_9 . CO . CO_2H$,

wie sie aus dem entsprechenden Methylketon dargestellt und früher[1]) beschrieben worden ist. Uebrigens ist auch bei dieser Oxydation die gleichzeitige Bildung von m-Xylyl-Carbonsäure niemals ganz zu vermeiden; und es mag hier beiläufig erwähnt sein, dass wir es zur Trennung dieser beiden Säuren neuerdings am praktischsten gefunden haben, sie in die Baryum-, resp. Calciumsalze überzuführen. Ganz allgemein zeigen sich dann diese Salze der α-Ketoncarbonsäuren wesentlich schwerer löslich als die Salze der ihnen entsprechenden Benzoësäuren, und krystallisiren aus den wässrigen Lösungen der Gemische rein zuerst aus.

Das Baryumsalz: $(C_{10}H_9O_3)_2 . Ba + 2H_2O$, krystallisirt in blendendweissen, warzenförmigen Krystallaggregaten, die aus Blättchen oder dünnen, flachen Nädelchen gebildet sind und, wie früher angegeben, 2 Mol. Wasser enthalten. Die Analyse liess folgende Zahlen finden:

---

[1]) Ber. 19, 231.

	Ber. f. $(C_{10}H_9O_3)_2 . Ba + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,83	6,51 %
Ba	27,90	27,97 „.[1])

Das Calciumsalz aber scheint in verschiedenen Formen mit verschiedenen Mengen Wasser je nach Umständen zu krystallisiren. So erhielten wir einmal schöne, glänzende Nadeln mit $4^1/_2$ Mol. Wasser.

	Ber. f. $(C_{10}H_9O_3)_2 . Ca + 4^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
H_2O	17,05	17,37 %
Ca	10,15	10,49 „.[1])

Gewöhnlich krystallisirt das Calciumsalz aber in aus dünnen, farblosen Nädelchen gebildeten, verfilzten Aggregaten, die 2 Mol. Wasser enthalten.

Aehnlich scheint es sich auch mit den Salzen der Alkalien zu verhalten. Wenigstens erhielten wir das Natriumsalz aus wässrig-alkoholischer Lösung mit 6 Mol. Wasser — gefunden: $H_2O = 35{,}4\,\%$, berechnet: 35,06 % — während es aus Wasser in seideglänzenden Blättchen mit $1^1/_2$ Mol. Wasser krystallisirt; gefunden: $H_2O = 11{,}76\,\%$, berechnet: 11,76 %. — Das Kaliumsalz bildet aus Wasser eine sehr leicht lösliche, krystallinische Masse, die 1 Mol. Wasser enthält. Aus wässrigem Alkohol erhält man dasselbe in schönen Krystallen, die je nach Umständen verschiedene Mengen Wasser zu enthalten scheinen.

Auch die m-Xylyl-glyoxylsäure selbst haben wir bei der genaueren Untersuchung offenbar bald mit, bald ohne Krystallwasser erhalten. Im ersteren Fall bildet sie lange, flache Prismen, die bei 53°—54° (uncorr.) schmelzen, und von ihrem Wasser erst nach längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure die Hälfte $= {}^1/_2 H_2O$ abgeben:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3 + H_2O$:	Gefunden als Verlust nach 3 wöchentl. Stehen im Exsiccator:
${}^1/_2 H_2O$	4,6	4,76 %.

Die so getrocknete Säure ergab nun bei der Verbrennung:

	Ber. f. $C_{10}H_{10}O_3 + {}^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
C	64,14	64,37 %
H	5,88	6,02 „.

[1]) Metallgehalt für das entwässerte Salz.

Man erhält die Säure in dieser Form, wenn man die verdünnte heisse, wässrige Lösung der Salze mit Salzsäure zersetzt und langsam erkalten lässt. Die Krystalle lassen sich mit ihrem Wassergehalt aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther umkrystallisiren und geben wieder die langen, flachen Prismen vom Schmelzp. 53°—54°. — Fällt man dagegen die wässrigen Lösungen der Salze in der Kälte, dann scheidet sich die Säure als Oel aus, das allmählich, unter Umständen auch schneller, zu der bei 85° (uncorr.) schmelzenden Krystallmasse erstarrt. — Trotz vielfach wiederholter Versuche sind wir jedoch bei der grossen Zersetzbarkeit der α-Ketoncarbonsäuren für die definitive Interpretation dieser interessanten Beobachtungen noch nicht vollkommen in's Klare gekommen, möchten namentlich noch weiteren Untersuchungen vorbehalten, darüber zu entscheiden, ob und in wie weit überhaupt bei diesen Erscheinungen durch Zersetzung gebildete Verunreinigungen mit im Spiel sind.

Um jeden Zweifel daran zu nehmen, dass die aus dem Aethylketon sich bildende Ketonsäure wirklich nur die α-Ketoncarbonsäure ist, haben wir sie durch Reduction in die entsprechende Hydroxylverbindung übergeführt und diese nun mit aller Sicherheit als die

m-Xylyl-oxyessigsäure: $(\overset{2.4.}{C}H_3)_2.C_6H_3.\overset{1.}{C}H.OH-CO_2H$,

constatirt. Die Reduction wurde in der oben ausführlich beschriebenen Weise mit Natriumamalgam in alkoholisch-wässriger Lösung ausgeführt und die Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren und Abpressen namentlich von noch anhängenden Spuren Glyoxylsäure gereinigt. Sie wurde nun mit den von den Untersuchungen Gärtner's und Klocke's her noch in meinem Besitz befindlichen Präparaten, die aus dem Methylxylylketon dargestellt waren, auf das sorgfältigste verglichen und in den folgenden Eigenschaften mit denselben auf das schärfste übereinstimmend gefunden. Die Säure schmilzt bei 119°, ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser aber, und ebenso in Alkohol, Aether, Chloroform, leicht löslich. Sie krystallisirt aus heisser, nicht zu concentrirter wässriger Lösung nach einigem Stehen in prachtvoll ausgebildeten,

farblosen, durchsichtigen Rhomboëdern, aus einem Gemenge von Petroläther und Chloroform in glänzenden Blättchen; bei vorsichtigem Sublimiren bildet sie glänzende, kleine, deutlich ausgebildete Rhomboëder. Alle diese Krystalle sind wasserfrei und schmelzen übereinstimmend constant bei 119° (uncorr.).

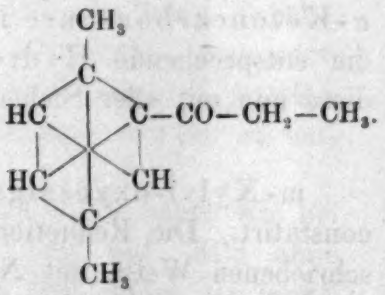
Die Analysen der aus dem Aethylketon dargestellten Säure ergaben:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	66,66	66,41 %–66,21 %
H	6,66	6,71 „ – 6,86 „.

Bemerkt sei noch, dass die aus Wasser erhaltenen Rhomboëder beim Erhitzen mit Wasser vor dem Gelöstwerden unter Knistern zu einem weichen Pulver zerfallen.

Ueber die Salze dieser Säure, namentlich ihre Eigenschaft, je nach Umständen mit verschiedenen Mengen Wasser zu krystallisiren, soll zugleich mit den Salzen anderer alkylirter Mandelsäuren in einem besonderen Aufsatz später ausführlich berichtet werden.

VIII. Aethyl-p-Xylylketon: (Propiono-p-Xylon:)



Dieses Keton ist schon früher von mir und Fickert[1]) kurz beschrieben worden. Den damals angegebenen Eigenschaften haben wir nur noch hinzuzufügen, dass es auch beim Aufbewahren und beim längeren Stehen in Kältemischung nicht fest wird. Oxim und Hydrazid, die bisher nicht in krystallisirter Form erhalten werden konnten, werden eben noch näher untersucht und sollen später beschrieben werden.

In Betreff der durch Oxydation mit Permanganat in verdünnter kalter Lösung erhaltenen Ketoncarbonsäure müssen wir aber die früheren Angaben als nicht zutreffend dahin

[1]) Ber. 19, 3183.

berichtigen, dass diese Säure nicht die damals abgeleitete β-Ketoncarbonsäure, sondern die zuerst von Claus und Wollner[1]) aus dem Methyl-p-Xylylketon dargestellte p-Xylyl-α-Ketoncarbonsäure: $C_8H_9.CO.CO_2H$ ist, dass also bei der Oxydation das Ketonäthyl unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Wasser nur die einfache Carboxylgruppe — und nicht die Gruppe CH_2-CO_2H — an dem Carbonylrest hinterlässt. Ich habe schon in der Einleitung[2]) zu diesen Referaten erwähnt, dass wir auf die Vermuthung, nicht eine β-Ketonsäure, sondern die Glyoxylsäure erhalten zu haben, erst geführt wurden, als wir aus dem Propylketon unzweifelhaft nicht die erwartete γ-Ketoncarbonsäure, sondern offenbar dieselbe Ketonsäure, wie aus dem Aethylketon erhielten. — Vorher, als wir zuerst feststellten, dass überhaupt aus dem Aethyl-p-Xylylketon wirklich eine Ketonsäure durch Oxydation dargestellt werden kann, da schien es uns gegenüber der vielfach beobachteten Unbeständigkeit der aromatischen Glyoxylsäuren a priori geradezu mehr als unwahrscheinlich, dass — wenn einmal die Oxydation an dem Ketonäthylrest so weit vorgeschritten wäre, dass das eine Kohlenstoffatom als Kohlensäure abgespalten wird — dann noch das zweite Kohlenstoffatom des Aethyls als Carboxyl an dem Carbonyl hängen bleiben könnte. Wir hielten damals den Schluss eigentlich für selbstverständlich, dass der Rest $CO-CH_2-CH_3$, wenn seine Oxydation einmal bis zur Abspaltung von Kohlensäure gelangt ist, nur noch eine einfache Carboxylgruppe an dem aromatischen Kern hinterlassen könnte. Allerdings stimmten von vorneherein die analytischen Resultate, die Fickert mit der erhaltenen Säure sowohl, wie mit ihren Salzen erzielte, nicht besonders gut mit der Zusammensetzung der p-Xylyl-β-Ketoncarbonsäure überein; und die in der oben citirten Notiz angegebenen Analysen sind aus einer grossen Anzahl von weniger stimmenden Analysen ausgewählt. Ich weiss jetzt, dass Fickert damals, als er sich abmühte, seine vermeintliche β-Ketonsäure durch die verschiedensten Umkrystallisationen zu reinigen, das Gegen-

[1]) Ber. 18, 1856.
[2]) Dies. Journ. 41, 398.

theil erzielte, nämlich immer wieder einen Theil der Ketonsäure zur Zersetzung brachte.

So ist offenbar die (Ber. 19, S. 3184, oben) gutstimmende Analyse der Säure:

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$:
C	68,73	68,75 %
H	6,80	6,25 „

mit einem gerade passenden Gemisch von Xylyl-α-Ketonsäure und Xylylcarbonsäure ausgeführt, denn es enthält die erstere 67,4 %, die letztere 72,0 % C. Und dass dem so ist, das beweist geradezu die Thatsache, dass, wie wir einige Zeilen vorher l. c. angaben, aus dieser Säure durch Krystallisiren aus Chloroform und Petroläther Nadeln vom Schmelzpunkt 132° (also offenbar Xylylcarbonsäure) erhalten werden konnten.

Von den mit Salzen ausgeführten Bestimmungen, die damals angegeben sind, möchte ich die Analyse des Calciumsalzes anziehen, die offenbar mit ziemlich reinem Salz der p-Xylylglyoxylsäure: $(C_{10}H_9O_3)_2.Ca$, ausgeführt worden ist. Denn dieses Salz verlangt 10,1 % Ca; das Salz der β-Ketoncarbonsäure: $(C_{11}H_{11}O_3)_2.Ca$, dagegen erfordert: 9,47 % Ca; gefunden aber wurde: 9,91 % Ca. Wassergehalt: gefunden 12,9 %, nach Wollner $3H_2O = 12,1$ %.

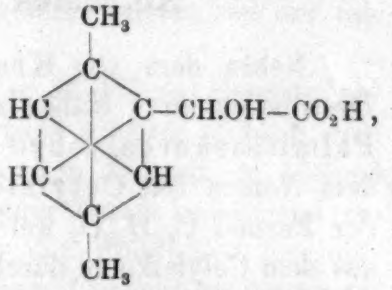
Uebrigens habe ich später in Gemeinschaft mit E. Janssen das von Fickert dargestellte Baryumsalz, das sich noch in reichlicher Menge in meinem Besitze befand, noch einmal näher untersucht. Die beim fractionirten Umkrystallisiren aus heissem Wasser zuerst anschiessenden Mengen des Salzes zeigten nach dem Entwässern genau den Procentgehalt an Baryum, welcher der Formel: $(C_{10}H_9O_3)_2.Ba$, zukommt, nämlich 27,7—28,0 % Ba (ber. 27,9 %). Damit übereinstimmende Zahlen hat übrigens Fickert auch zu wiederholten Malen bei seinen Baryumbestimmungen erhalten, dieselben aber immer für einen Beweis der Verunreinigung seines Salzes[1]) durch xylylcarbonsaures Baryum (das 31,5 % Ba enthält) angesehen und aus diesem Grund nicht angeführt.

---

[1]) Der Zusammensetzung: $(C_{11}H_{11}O_3)_2.Ba$, entsprechen 26,4 % Ba.

Des weiteren endlich habe ich die Identität der aus dem Methyl-p-xylylketon erhaltenen Ketonsäure mit der p-Xylylglyoxylsäure nachgewiesen durch ihre Ueberführung in die entsprechende Alkoholsäure, die sich zweifellos identisch ergeben hat mit der

p-Xylyl-oxyessigsäure:
(2. 5) Dimethylmandelsäure:



welche ich schon vor 5 Jahren mit Wollner[1]) aus der p-Xylylglyoxylsäure durch Reduction mit Natriumamalgam dargestellt habe. Hatte ich bisher keine Gelegenheit gefunden, unsere Untersuchung dieser Säure, die ich vorläufig schon früher[2]) angekündigt hatte, mitzutheilen, so möchte ich auch jetzt nur allgemein das Wichtigste hier zusammenstellen und die eingehenderen Angaben noch verschieben, bis einige weitere Fragen, welche jüngst namentlich in Betreff des Krystallisirens mit verschiedenem Wassergehalt sich für einige Salze aufgeworfen haben, zur endgiltigen Erledigung gelangt sein werden.

Die (2. 5) Dimethylmandelsäure ist in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig leicht löslich. Von kaltem Wasser wird sie nur sehr wenig aufgenommen, und ebenso ist sie in Ligroïn schwer löslich. Ein gutes Lösungsmittel zum reinigenden Umkrystallisiren ist daher ein Gemisch von Ligroïn und Chloroform. Aus dieser Lösung krystallisirt sie in farblosen, glänzenden Nadeln und Prismen, welche bei 114° (uncorr.) schmelzen. Aus kochendem Wasser erhält man kleine, farblose Nädelchen, die zu concentrisch angeordneten Büscheln gruppirt sind.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,66	66,18 %
H	6,66	6,63 „.

(Fortsetzung folgt.)

[1]) Wollner: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1885.
[2]) Ber. 18, 1861.

LXXVII. Zur Kenntniss des Cetylalkohols;

von

Ad. Claus und F. von Dreden.

Neben dem von Krafft[1]) aus der Palmitinsäure durch Destillation ihres Kalksalzes mit Calciumformiat dargestellten Palmitinsäurealdehyd figurirt in unserer Literatur[2]) unter dem Namen von Cetylaldehyd noch eine zweite Verbindung der Formel $C_{16}H_{32}O$, welche nach Friedau[3]) und Dollfus[4]) aus dem Cetylalkohol durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen soll. Schon vor längerer Zeit[5]) haben wir die Oxydation des Cetylalkohols durch Chromsäure einer eingehenden Untersuchung unterzogen und dabei mit aller Bestimmtheit nachgewiesen, dass in der That, wie es schon Krafft vermuthet hatte, der sogenannte Cetylaldehyd Friedau's und Dollfus's nichts Anderes als unveränderter, mehr oder weniger unreiner Cetylalkohol ist und dass bei dieser Oxydation aus Cetylalkohol ein Aldehyd überhaupt nicht erhalten werden kann.

Bei Anwendung des gewöhnlichen Gemisches von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, überhaupt beim Arbeiten mit Chromsäure in wässriger Lösung lässt sich der Oxydationsprocess nicht wohl mit Sicherheit quantitativ verfolgen, da dabei stets ein beträchtlicher Theil des Cetylalkohols in harzartige Produkte verwandelt wird, welche die auch nur annähernd genaue Bestimmung der gebildeten Palmitinsäure ebensowohl, wie des unverändert gebliebenen Alkohols verhindern. Ganz glatt dagegen und ohne Bildung von irgend einem störenden Nebenprodukt geht die Oxydation des Cetylalkohols durch Chromsäure vor sich, wenn man dieselbe in Eisessiglösung ausführt. Wird hierzu auf ein Mol. Cetylalkohol genau die zur Ueberführung in den Aldehyd sich berechnende, ein Atom Sauerstoff repräsentirende Menge Chrom-

[1]) Ber. **13**, 1416.
[2]) Beilstein: Lehrbuch, 2. Aufl., **1**, 780.
[3]) Ann. Chem. **83**, 23. [4]) Das. **131**, 287.
[5]) Friedr. von Dreden: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1885.

säure angewendet, so wird genau die Hälfte des Cetylalkohols zu Palmitinsäure oxydirt, während die andere Hälfte unverändert bleibt. — Aus einer Reihe von Versuchen, die wir zum Theil unter veränderten Bedingungen — aber stets mit dem gleichen Resultat — ausgeführt haben, sei der folgende beschrieben:

10 Grm. Cetylalkohol wurden in 200 Grm. Eisessig gelöst und in diese auf dem Wasserbade erhitzte Lösung eine Auflösung von 2,8 Grm. Chromsäure in Eisessig in kleinen Portionen so zugegeben, dass ein neuer Zusatz immer erst erfolgte, wenn die rein grüne Farbe der Flüssigkeit die vollständige Reduction der eingetragenen Chromsäure anzeigte; auf diese Weise nahm der Versuch etwa zwei Stunden in Anspruch. Und als man dann die Reactionsmasse in eine reichliche Menge kaltes Wasser eingoss, wurde ein anfangs grünlich gefärbter Niederschlag erhalten, der durch Umschmelzen in heisser verdünnter Schwefelsäure von dem färbenden Chromoxyd befreit und dann noch durch Umschmelzen in Wasser gereinigt wurde. — Das so erhaltene weisse Produkt zeigte den Schmelzpunkt 45°. Durch Behandeln mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron wird es am besten in seine beiden Componenten zerlegt; und es gelang uns in dem beschriebenen Versuch, von der in der Sodalösung aufgenommenen Palmitinsäure 4,5 Grm. in Substanz ganz rein mit dem Schmelzp. 62° durch Umkrystallisiren aus Alkohol darzustellen und ebenso 5 Grm. unveränderten Cetylalkohol mit dem Schmelzp. 49°—50° rein wiederzugewinnen. — Auch durch fractionirtes Umkrystallisiren aus Alkohol kann man aus dem rohen Oxydationsprodukt vom Schmelzp. 45° leicht reine Palmitinsäure und reinen Cetylalkohol — freilich nicht annähernd quantitativ — erhalten und so auch ohne Anwendung einer Base die Natur des Oxydationsproduktes als die eines Gemisches constatiren. Zuerst krystallisirt die Palmitinsäure aus der alkoholischen Lösung heraus, anfangs meist mit dem Schmelzp. 54°, der aber nach wiederholtem Umkrystallisiren auf 62° steigt. Ebenso erhält man aus den Mutterlaugen bald reinen Cetylalkohol vom Schmelzp. 50°.

Mit diesen Versuchen ist die Möglichkeit der Gewinnung von Cetylaldehyd aus dem Alkohol durch Oxydation mit Chromsäure

definitiv ausgeschlossen. Und wenn man nach der Theorie die Entstehung des Aldehyds als ersten Oxydationsproduktes nicht aufgeben will, so beweisen eben unsere Versuche, dass durch Chromsäure die Weiteroxydation dieses intermediär gebildeten Aldehyds zur Palmitinsäure leichter erfolgt, als die Oxydation des Cetylalkoholes zum Aldehyd durch dieses Oxydationsmittel bewirkt wird.

Cetyl-Chloral: $C_{16}H_{20}Cl_{12}O$.

Das Studium der Einwirkung von Chlor auf den Cetylalkohol führte uns nur bei Anwendung der Methode zu einem glatten und einheitlichen Resultat, dass die Auflösung des Alkohols in Chloroform mit einem lebhaften Strom von trocknem Chlorgas behandelt wird. Man leitet am besten zuerst das Chlor in die nicht erwärmte Chloroformlösung, bis unter diesen Umständen die Salzsäureentwicklung aufhört, und setzt dann das Einleiten unter Erwärmen der Chloroformlösung auf dem Wasserbad so lange fort, bis auch die von Neuem eingetretene Einwirkung des Chlors ihr Ende erreicht hat. Führt man die Reaction nicht bis zu diesem Punkt durch, so erhält man kein einheitliches, sondern ein je nach Umständen verschieden zusammengesetztes Produkt: Hat man aber so lange trocknes Chlorgas eingeleitet, bis auch beim lebhaften Sieden des Chloroforms eine Entwicklung von salzsaurem Gas nicht mehr wahrgenommen werden kann, dann resultirt beim Verdunsten des Chloroforms immer die nämliche Verbindung von der oben angeführten Zusammensetzung, die sich durch alle ihre Eigenschaften als ein gechlorter Aldehyd charakterisirt und die wir daher:

Cetyl-Chloral genannt haben. Dasselbe ist, frisch dargestellt, ein hellgelbes, durchsichtiges dickflüssiges Oel[1]), das sich an der Luft bald dunkler färbt, und besitzt einen stechenden Geruch und kratzenden Geschmack. — Der Versuch, die Verbindung zu destilliren, ergab bei etwa 140° lebhafte Zersetzung unter Schwärzung und Entwicklung dichter Salzsaure-

[1]) Ein seit 5 Jahren in einem gutschliessenden Glas aufbewahrtes Präparat präsentirt sich jetzt als eine dunkelrothbraune, kaum mehr bewegliche, aber durchaus durchsichtige Masse.

dämpfe; auch beim Erhitzen im Vacuum erfolgt heftige Zersetzung.

	Ber. für $C_{16}H_{20}Cl_{12}O$:	Gefunden:
C	29,36	29,05 %
H	3,06	3,18 „
Cl	65,01	64,63—64,49—64,89 %.[1])

Das Cetylchloral bildet mit Wasser ein Hydrat, das Cetylchloralhydrat: $C_{16}H_{20}Cl_{12}O.H_2O$. — Man erhält diese Verbindung am besten durch Schütteln einer concentrirten ätherischen Lösung des Chlorales mit Wasser und Verdunstenlassen des Aethers. Das anfangs zum Theil in farblosen Flocken ausgeschiedene Hydrat bildet nun eine feste krystallinische Substanz, und in dieser Form undeutlicher krystallinischer Massen, aber nicht in einzelnen deutlicheren Formen erhält man es auch stets wieder beim Umkrystallisiren aus Aether, Chloroform, Eisessig etc. — Lässt man es mit concentrirter Schwefelsäure stehen, so verwandelt es sich in die dickflüssige, durchsichtige Masse des Chlorals.

	Ber. für $C_{16}H_{22}Cl_{12}O_2$:	Gefunden:
Cl	63,39	63,8 %.

Das Cetylchloral-Alkoholat: $C_{16}H_{20}Cl_{12}O.C_2H_5.OH$, stellt ebenfalls eine feste, krystallinische Substanz dar, welche jedoch auch nicht in grösseren deutlichen Krystallen bisher erhalten werden konnte. Dasselbe ist, wie das Chloralhydrat, in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff auf. Durch concentrirte Schwefelsäure wird aus ihm auch wieder das Chloral regenerirt.

	Ber. für $C_{18}H_{26}Cl_{12}O_2$:	Gefunden:
C	30,85	30,48 %
H	3,73	3,74 „
Cl	60,85	60,15 „.

Auch mit Ammoniak tritt das Cetylchloral in Umsetzung; und die dabei entstehende Verbindung erhält man am besten, wenn man in die ätherische Lösung des Chlorals so lange Ammoniakgas einleitet, wie Absorption erfolgt. Dabei scheidet

[1]) Die Chlorbestimmungen sind mit den Produkten verschiedener Darstellungen ausgeführt.

sich nichts ab, nach dem Verdunsten des Aethers aber hinterbleibt eine rothbraune, harzartige Substanz, die ähnlich wie Acroleïnammoniak aussieht, und bald zu einer undeutlich krystallinischen, aber festen, spröden Masse erstarrt. Dieselbe ist stickstoffhaltig, löst sich aber nicht in verdünnten Säuren, auch nicht in concentrirter Salzsäure beim Kochen, auf.

Weitere Mittheilungen über das Cetylchloral und seine Reactionen, vor allem seine Oxydation, behalte ich mir vor.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf den Cetylalkohol liegt nur eine Angabe von Champion[1]) aus dem Jahre 1871 vor, der mittelst eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure den Salpetersäureester, das sogenannte Nitroäthal, dargestellt hat. — Wir haben die Reaction von Salpetersäure unter verschiedenen Umständen untersucht und dabei gefunden, dass bei vorsichtiger Einwirkung von Salpetersäure in der Kälte immer wesentlich Cetylnitrat entsteht, während bei energischerer Reaction tiefer gehende Oxydation zu den zweibasischen Säuren, vorzüglich Pimelin-, Sebacin- und Kork-Säure, erfolgt, welche auch bei der Oxydation der Palmitinsäure gebildet werden. Ein Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,48) und 2 Thln. Schwefelsäurehydrat bewirkt schon in der Kälte lebhafte Kohlensäureentwicklung. Endlich auch die Verdünnung der Salpetersäure mit mehr oder weniger Eisessig konnte im Allgemeinen an diesen Resultaten nichts ändern. — Eine gradatim steigende Oxydation, wie sie die Debus'sche Reaction von Salpetersäure auf Aethylalkohol repräsentirt, scheint demnach für den Cetylalkohol auf keine Weise zu erreichen zu sein.

Es haben uns diese für den Cetylalkohol allerdings resultatlosen Versuche dazu geführt, auch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Palmitinsäure[2]) von Neuem wieder aufzunehmen, und da ist es uns denn gelungen, in der Reaction von Salpetersäure in Eisessiglösung das Mittel zu finden, um die so lange gesuchten und so viel umstrittenen Verbindungen von der Zusammensetzung der Nitroderivate dieser höheren Fettsäuren in verhältnissmässig bequemer und ein-

[1]) Z. Chem. 1871, S. 469.

[2]) F. von Dreden, Inaug Dissert. S. 26ff.

facher Weise darzustellen und zu gewinnen. Allerdings haben wir gerade das betreffende Derivat der Palmitinsäure noch nicht eingehend untersuchen können, sondern unsere Untersuchung bald nach Ausarbeitung der Darstellungsmethode unterbrechen müssen. Ich behalte mir daher die ausführliche Beschreibung dieses Palmitinsäurederivates um so mehr für später vor, als ich augenblicklich in der Lage bin, über die inzwischen von mir in Gemeinschaft mit O. Pfeiffer genauer studirte Nitroverbindung der Stearinsäure in einer folgenden Abhandlung (s. nächstes Heft dies. Journ.) nähere Angaben niederzulegen.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

5. Synthetische Pyridinbasen der β-Reihe;

von

C. Stoehr.

Um das synthetische β-Methylpyridin mit der aus Strychnin, sowie der aus Brucin erhaltenen Base einer direct vergleichenden Untersuchung unterziehen zu können, stellte ich ersteres aus Glycerin in grösserer Menge dar. Dabei fand ich meine Vermuthung bestätigt, dass das β-Picolin, wenn auch das hauptsächlichste, so doch keineswegs das einzige Produkt der Reaction ist. Zunächst entsteht Pyridin selbst in nicht unbeträchtlicher Menge, und es gelang mir ferner, auf diesem Wege eine Synthese des β-Aethylpyridins, was um so mehr Interesse für mich hatte, als ich in Gemeinschaft mit meinem Collegen Berend gerade mit der Untersuchung der gleichen, aus Brucin gewonnenen Base beschäftigt war.

Bei der fractionirten Destillation der Rohbase wurde als erste Fraction Pyridin erhalten, ca. 10% der Gesammtbase; Siedep. 115°, Schmelzp. des Quecksilbersalzes 177°—178°.

Die Fractionen von 120°—140° waren hinsichtlich ihrer

Menge unbedeutend gegenüber der Gesammtheit und es wurde vorläufig nur festgestellt, dass sie kein α-Methylpyridin enthalten, wenigstens konnte bei ihrer Oxydation mittelst Permanganat Picolinsäure nicht aufgefunden werden.

Am weitaus beträchtlichsten erwies sich die Fraction 140° bis 146°, aus welcher das β-Picolin mit Hülfe seines Quecksilbersalzes isolirt und in absoluter Reinheit dargestellt wurde. Beim Arbeiten mit grösseren Mengen fiel die bereits früher erwähnte ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit dieses Salzes in die Augen; es wurde in breiten, gestreiften Nadeln erhalten von oft 12—15 Cm. Länge. Die über Kali sorgfältig getrocknete freie Base sott glatt bei 142°—143° am gleichen Thermometer wie die Base aus Strychnin resp. Brucin; corrigirter Siedep. 144°—145°. Das specifische Gewicht dieses synthetischen β-Methylpyridins erwies sich = 0,9751 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°; bei der Base aus Strychnin war es unter gleichen Bedingungen gefunden worden = 0,9756.

Jetzt bestand nur noch als einzige Differenz die Ladenburg'sche Angabe über den Schmelzpunkt des Platinsalzes der synthetischen Base. Ich habe auch dieses Salz nochmals zum directen Vergleich dargestellt und genau den gleichen Schmelzp. 201°—202° beobachtet, wie ich dies früher angegeben für das gleiche Salz der Base aus Strychnin. Uebrigens möchte ich hier erwähnen, dass die Schmelz- oder besser gesagt die Zersetzungspunkte solcher Platinsalze fast stets und auch am gleichen Material innerhalb einiger Grade schwankend gefunden werden, je nachdem man rascher oder langsamer erhitzt.

Die krystallographische Untersuchung dieses Platinsalzes (aus Strychninpicolin) wurde in eingehender Weise vorgenommen von Herrn Dr. H. Fock-Berlin, dem ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank hierfür aussprechen möchte. Dieselbe hat ergeben, dass an der völligen Identität dieses Präparats mit dem von Groth und Hjortdahl untersuchten Körper nicht im geringsten zu zweifeln ist, dass aber die Krystalle des β-Picolinplatinchlorids nicht dem monosymmetrischen, sondern dem asymmetrischen Systeme angehören. Ueber die Messungsresultate erfolgt demnächst ausführliche Mittheilung.

Mit diesen Ergebnissen muss die Identificirung des syn-

thetischen β-Methylpyridins mit der Base aus Strychnin resp. Brucin als vollständig erledigt angesehen werden.

Was nun das nächst höhere Homologe dieses Picolins, das β-Aethylpyridin betrifft, so wurde dasselbe gleichfalls mit Hülfe seines Quecksilbersalzes isolirt und gereinigt und hierauf einer vergleichenden Untersuchung mit der aus Brucin gewonnenen Base gleicher Zusammensetzung unterzogen. Dies synthetische β-Aethylpyridin erwies sich dabei gleichfalls als völlig identisch mit der Base aus Brucin. Sein Siedep. liegt bei 162°—162,5° (corr. 165°) in völliger Uebereinstimmung mit dem Produkt aus Brucin.

0,1518 Grm. gaben 0,1202 Grm. Wasser und 0,4374 Grm. Kohlensäure.

	Ber. für C_7H_9N:	Gefunden:
C	78,50	78,52 %
H	8,41	8,76 „.

Das specifische Gewicht wurde ermittelt an der synthetischen Base = 0,9585, an der Base aus Brucin = 0,9590, in beiden Fällen bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Im Gegensatze zum β-Methylpyridin ist das β-Aethylpyridin im Wasser nur sehr wenig löslich, in heissem Wasser so gut wie gar nicht; es zeigt noch intensiver den characteristischen Geruch der Pyridinbasen der β-Reihe als sein niederes Homologe. Bei der Oxydation mit Permanganat wurde in fast quantitativer Ausbeute Nicotinsäure vom Schmelzp. 230°—231° erhalten.

Das Platinsalz, $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt stets wasserfrei in rothen, glänzenden Krystallen, scheint im Wasser schwerer löslich zu sein als das β-Picolinplatinchlorid und schmilzt unter lebhafter Zersetzung und Gasentwicklung bei 208°.

Das Quecksilbersalz, $C_7H_9N.HCl + 2HgCl_2$, ist in salzsäurehaltigem Wasser schwerer löslich als das Quecksilbersalz von β-Picolin, zeigt gleichfalls grosse Krystallisationsfähigkeit, doch auch die Tendenz, aus concentrirten heissen Lösungen sich zunächst als Oel abzuscheiden, auch beim Erhitzen unter Wasser zu schmelzen. Die Krystalle sind derbe Prismen, welche bei 131°—132° ohne jede Zersetzung zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmelzen.

Auch das Goldsalz, sowie das Pikrat krystallisiren schön.

Eine genaue Beschreibung der beiden Basen, des synthetischen β-Aethylpyridins, sowie der Base aus Brucin und ihres Reductionsproductes, des β-Aethylpiperidins, erfolgt in einem der nächsten Hefte dieser Zeitschrift.

Kiel, 24. December 1890.

---

6. Ueber eine neue Classe von organischen Basen;

von

C. Stoehr.

(Vorläufige Mittheilung.)

Neben den in vorstehender Abhandlung erwähnten Pyridinbasen gelang es mir auch aus Glycerin und Ammoniaksalzen Basen darzustellen, welche in ihrem Verhalten, in ihrem ganzen Habitus den Basen der Pyridinreihe zum Verwechseln ähnlich sind, jedoch nicht ein, sondern zwei Atome Stickstoff im Molekül enthalten, der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}N_2$ entsprechende Zusammensetzung zeigen, also Isomere sind der aromatischen Diamine und Hydrazine, der Ketine, Pyrimidine und Pyridazine und wohl aufzufassen sind als höhere Homologe des Diamins $C_4H_4N_2$.

Die eine der bis jetzt näher untersuchten Basen siedet sehr constant bei 151°—151,5° (corr. 153,5°—154°).

0,1481 Grm. gaben 0,1027 Grm. Wasser und 0,3652 Grm. Kohlensäure.

0,1197 Grm. gaben 25,8 Ccm. N bei 764,5 Mm. und 9,5°.

	Ber. f. $C_6H_8N_2$:	Gefunden:
C	66,66	67,25 %
H	7,40	7,69 „
N	25,92	26,01 „.

Diese analytischen Resultate, sowie das Ergebniss der Dampfdichtebestimmung (nach V. Meyer in Naphtalindampf) ergeben als Molekularformel dieser Base $C_6H_8N_2$. Ihr specifisches Gewicht ist grösser als das des Wassers und wurde gefunden

= 1,0079 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Die Base stellt eine wasserklare, stark lichtbrechende, völlig unzersetzt siedende Flüssigkeit dar mit fast all den Eigenschaften einer Pyridinbase, doch ist sie in Wasser in jedem Verhältnis löslich in der Kälte, wie in der Hitze. Bei Zusatz von Wasser tritt zunächst lebhafte Erwärmung ein, also wohl Hydratbildung. Mit Wasserdämpfen ist die Base leicht flüchtig, gleich den Pyridinbasen, und aus ihrer wässrigen Lösung wird sie durch Kali völlig abgeschieden. Auch im Geruch ähnelt sie sehr den Pyridinbasen, wenigstens jenen mit höherem Molekulargewicht, denn es ist ihr Geruch weniger penetrant, mehr narcotisch, an Nicotin erinnernd.

Das Chlorhydrat hinterbleibt beim Abdampfen einer Lösung der Base in Salzsäure krystallinisch, ist in Wasser sehr leicht löslich, weniger leicht in conc. Salzsäure, sublimirt bei Wasserbadtemperatur und ist ziemlich hygroskopisch.

Das Goldsalz, $C_6H_8N_2HCl + AuCl_3$, scheint $^1/_2$ Mol. Krystallwasser zu enthalten, ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem, und krystallisirt aus der heissen Lösung in salzsäurehaltigem Wasser in prachtvollen, glänzenden, mehrere Centimeter langen, breiten, spröden Nadeln, die beim Umkrystallisiren keinerlei Zersetzung erleiden.

0,1624 Grm., bei 95° getrocknet, hinterliessen 0,0702 Grm. Au.

	Ber. f. $C_6H_8N_2 . HCl + AuCl_3$:	Gefunden:
Au	43,91	43,17 %

Das Platinsalz, $C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in schön ausgebildeten, glänzenden Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromates.

0,1340 Grm. verloren bei dreistündigem Erhitzen auf 105° — 110° 0,0126 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,0450 Grm. Pt.

	Ber. f. $C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,46	9,40 %
Pt	34,05	33,58 „

Dies normale Platinsalz, in welchem die Base im Gegensatze zum Goldsalz als zweisäurig erscheint, zeigt jene bekannte Eigenthümlichkeit der Platinsalze von Pyridinbasen in noch weit ausgeprägterer Weise als diese selbst, die Fähigkeit

nämlich leicht überzugehen in sogenannte modificirte Salze unter Salzsäureverlust beim Erhitzen in wässriger Lösung (Anderson'sche Reaction). Schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade scheidet sich aus der rothen, wässrigen Lösung des normalen Salzes bereits nach kurzer Zeit ein hellgelbes, schweres Krystallpulver ab, rascher beim Kochen der Lösung auf freiem Feuer. Dieses in heissem Wasser kaum lösliche Salz zeigt die Zusammensetzung $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$.

0,1411 Grm. hinterliessen 0,0494 Grm. Pt.

	Ber. f. $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	35,20	35,01 %.

Aus dem Filtrat dieses Platinsalzes scheidet sich beim Abkühlen ein weiteres Salz ab in goldgelben, wasserfreien, wohl ausgebildeten, glänzenden Krystallen, welche die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_6H_8N_2.HCl \\ C_6H_8N_2 \end{matrix}\right\} PtCl_4$ zeigen.

0,1600 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, hinterliessen 0,0528 Grm. Pt.

	Ber. f. $(C_6H_8N_2)_2HCl.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	33,02	33,00 %.

Das Quecksilbersalz ist in Wasser, auch in salzsäurehaltigem, schwer löslich und wird aus stark salzsaurem Wasser in prachtvoll glänzenden Krystallen von rhomboëdrischem Habitus erhalten. Auch dieses Salz scheint leicht und trotz Gegenwart von Salzsäure in der salzsäurefreien Doppelverbindung aufzutreten, deren Untersuchung zur Zeit noch nicht abgeschlossen ist.

Mit Jodmethyl liefert die Base ein krystallisirtes Ammoniumjodid, das gegen Kali ganz analoges Verhalten zeigt, wie es von A. W. Hofmann als charakteristisch für die Pyridinbasen, resp. deren Ammoniumjodide angegeben wurde.

Bei der Oxydation mit Permanganat wird eine in Wasser schwer lösliche, stickstoffhaltige Säure erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 250°—251° unter Schwarzfärbung schmilzt, dabei zum Theil anscheinend unzersetzt sublimirt. Sie giebt ein in Wasser kaum lösliches, am Licht sich schwärzendes, amorphes Silbersalz, auch ein schwer lösliches Kupfersalz und in wässriger Lösung mit Eisenvitriol eine auch in der Hitze beständige Rothfärbung.

Ein zweites Glied dieser Reihe von Basen $C_nH_{2n-4}N_2$ zeigt den Siedepunkt 174,5° (corr. 178,5°).

0,1444 Grm. gaben 0,1140 Grm. Wasser und 0,3714 Grm. Kohlensäure.
0,1172 Grm. gaben 20 Ccm. N bei 773,5 Mm. und 7°.

	Ber. f. $C_8H_{12}N_2$:	Gefunden:
C	70,58	70,83 %
H	8,82	8,82 „
N	20,58	21,11 „.

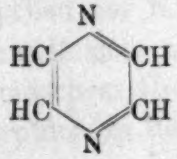
Neben den Daten der Analyse weist auch die Dampfdichte dieses Körpers auf die Formel $C_8H_{12}N_2$ hin. Das spec. Gew. wurde gefunden = 0,9852 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Auch diese Base ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, mit Wasser mischbar, im Geruch dem niederen Homologen sehr ähnlich.

Ihr Platinsalz krystallisirt in gelben Nadeln, leicht löslich in Wasser.

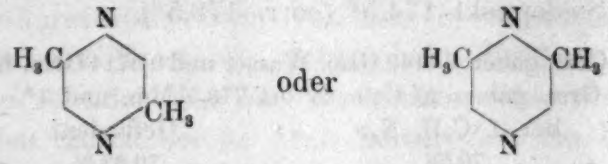
Das Goldsalz fällt zunächst ölig, verwandelt sich indess rasch in schöne Krystallblättchen.

Das Quecksilbersalz scheint sehr viel Quecksilberchlorid im Molekül zu enthalten, ist in Wasser, auch in salzsäurehaltigem schwer löslich und krystallisirt aus der heissen, salzsäurehaltigen Lösung in compakten, gut ausgebildeten Krystallen.

Was die Constitution dieser Classe von Basen anlangt, so lässt sich darüber auf Grund des bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterials mit völliger Bestimmtheit noch nichts sagen. Nach allen bisherigen Beobachtungen aber, nach ihrer Bildungsweise aus Glycerin und Ammoniak, nach ihrer grossen Aehnlichkeit mit den Pyridinbasen, nach ihrem indifferenten Verhalten gegen salpetrige Säure etc. dürften diese Basen wohl aufzufassen sein als Alkylderivate, als höhere Homologe des Stammkörpers $C_4H_4N_2$, welcher zum Pyridin in dem gleichen Verhältniss steht, wie das Pyridin zum Benzol und zwar desjenigen der drei theoretisch möglichen Isomeren, welches seinen bildlichen Ausdruck findet in der Formel:



Demnach dürfte der Base $C_6H_8N_2$ die Constitution:



zukommen, der Körper $C_8H_{12}N_2$ vielleicht ein Aethylderivat dieser dimethylirten Base sein, freilich — mit den Ketinen, für welche man eine solche Constitution annehmen zu dürfen glaubte, mit dieser Körperclasse zeigen vorliegende Basen ausser der Isomerie auch nicht die allergeringste Aehnlichkeit. Ob diese Vermuthung sich bestätigt und ob demnach die für die Ketine angenommene Constitution auf Irrthum beruht, bleibt der weiteren Untersuchung vorbehalten, namentlich der Untersuchung der Oxydationsprodukte, wie der oben erwähnten Säure, sowie der Reductionsprodukte (Piperazine?), worüber ich in allernächster Zeit weiteres mittheilen werde. Hier möchte ich nur noch darauf hinweisen, dass diese Basen insofern ein erhöhtes Interesse in Anspruch nehmen dürften, als unter den Destillationsprodukten des Brucins Repräsentanten dieser Körperclasse aufzutreten scheinen.

Schliesslich sei mir noch gestattet, Hrn. Dr. H. Göttsch auch an dieser Stelle für seine eifrige, Geschick und Sachkenntniss zeigende Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszuprechen.

Kiel, 28. December 1890.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXVIII. Ueber Isonitro-Stearinsäure;

von

Ad. Claus und O. Pfeiffer.

Wir bezeichnen diese Verbindung, weil sie ihren Eigenschaften nach ebenso wenig als ein Salpeterester aufgefasst werden kann, wie sie bei der Reduction das gewöhnliche Verhalten einer Nitroverbindung zeigt, vorläufig als Isonitro-Stearinsäure, ohne dass wir damit jedoch vor der Hand eine bestimmte Vorstellung von der Bindungsart der Stickstoff-Sauerstoffgruppe aussprechen wollen.

Zur Darstellung wird Stearinsäure in der Menge von 100 Grm. in $1^1/_2$ Lit. Eisessig gelöst, und in diese über freier Flamme zum Sieden erhitzte Lösung in Zeitintervallen von 4—5 Stunden rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1,48) zugegeben, so dass im Ganzen von der letzteren das $2^1/_2$- bis 3-fache Gewicht der angewandten Stearinsäure in Reaction gebracht wird. In der Regel tritt nur nach der ersten Salpetersäurezugabe eine bemerkbare Kohlensäureentwicklung ein, die übrigens auch nur von untergeordneter Bedeutung ist. Nach zweitägigem Kochen ist die Ausscheidung von unveränderter Stearinsäure, welche beim Erkalten der Reactionsflüssigkeit nach dem ersten 10—12stündigem Kochen eine recht beträchtliche ist, in der Regel nur noch gering. Und daran, dass nach dem Erkalten die Flüssigkeit sich überhaupt nicht mehr trübt, lässt sich am besten die Beendigung der Reaction erkennen. Man giesst dann das Produkt in eine reichliche Menge kaltes Wasser, und lässt die entstandene Emulsion durch Stehenlassen oder rascher durch Erwärmen auf dem Dampfbad zur Klärung kommen. Die Isonitroverbindung sammelt sich als goldgelbes Oel, welches etwa von gleichem specifischem Gewicht, wie die wässrigsaure Lösung, meist in Sphäroïden in derselben herumschwimmt.

Ueber die unter verschiedenen Umständen erhaltenen Ausbeuten giebt folgende Tabelle Uebersicht:

Stearinsäure in Grammen . .	100	200	100	100
Salpetersäure in Grammen . .	300	600	250	300
Eisessig in Litern	1,5	3	1,5	1,5
Dauer des Kochens, Tage . .	$2^1/_2$	3	3	5
Ausbeute in Procenten . . .	43%	36%	59,5%	57%.

Wie man sieht, wird durch fortgesetztes Kochen nach beendigter Einwirkung die Ausbeute wieder verringert; und 60% ist überhaupt das Maximum an nitrirtem Produkt, welches gewonnen werden kann, während danach, rund gerechnet, die Hälfte der in die Reaction eingeführten Stearinsäure der Oxydation anheimfällt unter Bildung von namentlich Sebacin-, Kork- und Adipin-Säure, welche Säuren nach dem Ausscheiden der Isonitrostearinsäure aus den salpeteressigsauren Mutterlaugen leicht erhalten werden können. Ausser ihnen wird aber aus den wässrigen Mutterlaugen noch ein ölförmiges Produkt gewonnen, welches, äusserlich der Isonitrostearinsäure sehr ähnlich, sich von dieser durch seine Löslichkeit in heissem und saurem Wasser auszeichnet. Dieses Produkt, welches wir aber noch nicht weiter untersucht haben, erinnert an ein früher von Wirz[1]) aus dem Cocosöl und von Bromeis[2]) aus der Stearinsäure erhaltenes Oel, welches Ersterer als ein Gemisch von Nitrocaprylsäure und Nitrocaprinsäure (?) angesprochen hat. — Es soll bei Gelegenheit weiter verfolgt werden.

Die rohe Isonitrostearinsäure wird behufs ihrer Reinigung zunächst durch wiederholtes Auskochen mit Wasser vollkommen von allen in Wasser löslichen Säuren befreit (was betreffs der oben genannten zweibasischen Säuren einige Sorgfalt erheischt), und dann am besten in wenig Alkohol aufgenommen, und diese Lösung zum langsamen Verdunsten sich selbst überlassen. Dabei scheidet sich etwa noch vorhandene, dem Process unverändert entgangene Stearinsäure in Krystallen aus und durch Wiederholung dieser Manipulation kann man auch diese Verunreinigung leicht vollständig entfernen; im Allgemeinen aber wird sich Stearinsäure in der Regel kaum

[1]) Ann. Chem. **104**, 284. [2]) Das. **35**, 87.

mehr unverändert vorfinden, wenn man nach der oben gegebenen Vorschrift lange genug gekocht hat. Nach diesen Reinigungen erhält man die Säure als ein dickflüssiges, hellgelbes Oel, das nach einiger Zeit auch ohne besonderes Abkühlen eine butterähnliche, gelblichweisse, undurchsichtige Masse bildet, die sich fettig anfühlt und bei Handwärme noch nicht schmilzt; doch möchte ich präcisere Angaben über den Schmelzpunkt noch vorbehalten. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und auch in concentrirter Salpetersäure, unlöslich ist sie in Wasser und in Petroläther. Mit Wasserdampf von 110° ist sie nicht übertreibbar. — Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Ber. f. $C_{18}H_{35}(NO_2)O_2$:	Gefunden:
C	65,66	65,83 %
H	10,64	10,75 „
N	4,26	4,68 „

Die Isonitrostearinsäure löst sich in wässrigen und weingeistigen Alkalilösungen leicht ohne merkliche Wärmeentwicklung zu röthlich gefärbten Lösungen und diese Lösungen bleiben, im Gegensatz zu denen der Seifen, auch beim starken Verdünnen mit viel Wasser vollkommen klar. Eine Verunreinigung der Säure durch Stearinsäure giebt sich in dieser Reaction daher leicht und sicher zu erkennen. — Die Salze mit den alkalischen Erden und mit den Schwermetallen sind in Wasser unlöslich; die Löslichkeit in Aether oder Chloroform wird für einzelne derselben noch speciell zu erwähnen sein. Sie werden durch doppelte Umsetzung aus den Lösungen der Alkalisalze gefällt, wofür sich jedoch, wie gleich hier vorausgeschickt sein möge, das Ammoniumsalz nicht eignet. — Wie die Untersuchung der Salze ergeben hat, ist die Isonitrostearinsäure eine starke, zweibasische Säure, deren Molekül zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Und von den sauren Salzen, die sich durch Vertretung von nur einem Wasserstoffatom durch Metall ableiten, haben wir bisher überhaupt nur eines mit Sicherheit rein erhalten.

Isonitrostearinsaures Kali: $K_2 . C_{18}H_{33}NO_4$. Zur Darstellung dieses Salzes fanden wir nach langen vergeblichen

Versuchen die folgenden Verfahren als die empfehlenswerthesten. Die Säure wird in reichlich Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbad durch fortwährende Bewegung in Form möglichst feiner Vertheilung emulsirt erhalten, während vorsichtig eine verdünnte Lösung von chemisch reinem Kalihydrat bis zum Verschwinden der Oeltröpfchen und bis zur eben bleibenden Rothfärbung eines Phenolphtaleïnpapiers zugetröpfelt wird. Führt man den Versuch mit einer gewogenen Menge der Säure und mit titrirter Kalilauge aus, so findet man genau 2 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. Säure verbraucht. Nach dem Eindampfen der wässrigen, erdbeerrothen Lösung hinterbleibt eine syrupartige Masse, welche nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure unter dem Exsiccator zu einem durchscheinenden rothen Präparate führt, das sich in biegsame Stücke schneiden lässt. In dieser Form enthält das Salz noch Wasser in nicht constanten Mengen. Durch einstündiges Trocknen bei 130° gelang es, alles Wasser auszutreiben. Das so getrocknete Salz ergab folgenden Kaliumgehalt.

	Ber. f. $K_2C_{18}H_{33}NO_4$:	Gefunden:
K	19,3	19,70 %.

In Alkohol ist das Kaliumsalz nicht leicht löslich und, wenn man eine absolut alkoholische Lösung der Säure mit einer concentrirten Kalilösung in absolutem Alkohol neutralisirt, so scheidet sich das Kaliumsalz als rosenrother, pulveriger Niederschlag aus.

Durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali gelingt es nicht, oder wenigstens nicht direct und einfach, das reine Kalisalz darzustellen. Man erhält vielmehr immer kalireichere Verbindungen und diese stammen daher, dass sich, wie es scheint mit Vorliebe, Doppelverbindungen mit saurem kohlensauren Kali bilden. — Zu der Beobachtung dieser Thatsache kamen wir bei den ersten Versuchen, das Salz mit einem Atom Kalium darzustellen. Als nämlich die Lösung von 10 Grm. Säure in absolutem Alkol mit 2,1 Grm. reinem, entwässertem Kaliumcarbonat gekocht wurde, trat zwar unter Roth- bis Braunfärbung der Lösung Reaction ein, allein die Kohlensäureentwicklung musste auffallend gering erscheinen, und da überhaupt die Löslichkeit des Kaliumsalzes in dem

absoluten Alkohol sich als sehr gering documentirte, so schien es, um Lösung zu erzielen, geboten, etwas Wasser zuzusetzen. Dadurch wurde nun freilich eine klare Lösung erzielt, aber auch nachdem schon lange die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte, reagirte die Lösung noch stark sauer und, um zu schwach alkalischer Reaction zu gelangen, mussten noch gegen 3 Grm. Kaliumcarbonat eingetragen werden. Nach dem Eindampfen der so erhaltenen rothen Salzlösung sollte nun versucht werden, durch Kochen mit absolutem Alkohol das Kalisalz vom überschüssigen Carbonat zu trennen. Allein in absolutem Alkohol löste sich fast nichts auf, und als danach die trockne Salzmasse mit etwas Wasser angefeuchtet war, brachte absoluter Alkohol beim Kochen alles wieder in klare Lösung. Aus dieser Lösung wurden nun leicht zwei Kalisalze erhalten, von denen das eine beim Erkalten der Lösung in Form einer rothen, undeutlich entwickelten Krystallmasse ausfiel, während das zweite Salz beim Eindampfen der von der Krystallisation getrennten Mutterlauge in Form der oben beschriebenen, durchscheinenden Gallerte erhalten wurde. Das letztere stellte sich bei der Analyse denn auch im Wesentlichen als das neutrale Salz mit zwei Atomen Kalium heraus: Nur dass der Kaliumgehalt, wie schon gesagt, etwas zu hoch: 20,83 %, gegen berechn. 19,3 %, ausfiel. Auch entwickelte das Präparat beim Uebergiessen mit Salzsäure etwas Kohlensäure, so dass sich daraus gemäss der folgenden Beobachtung die Erklärung für diese Differenz im Kaliumgehalt von selbst ergiebt.

Das zuerst auskrystallisirte feste Kalisalz verändert auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol seine Eigenschaften nicht, sondern bildet stets wieder die undeutlich-krystallinische, rothe Masse, die beim Trocknen zu einem krümlichen, sehr hygroskopischen groben Pulver zerfällt. Es entwickelt beim Zusammenkommen mit Salzsäure lebhaft Kohlensäure und ist ein Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$$K_2 . C_{18}H_{33} . NO_2 . O_2 + KH . CO_3.$$

	Berechnet:	Gefunden:
CO_2	8,71	8,71 %
K	23,17	23,10 „ .

Das isonitrostearinsaure Natron: $Na_2 . C_{18}H_{33}NO_4$, wird dargestellt durch Neutralisiren der Säure mit Natronhydrat in alkoholischer Lösung. Beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung scheidet es sich als gelbrothes Pulver aus, welches nach dem Trocknen eine zerreibliche, körnige Masse bildet, die noch $^1/_2$ Mol. Alkohol zu enthalten scheint, welcher erst beim Trocknen über 100° ausgetrieben wird.

Ber. f. $Na_2 . C_{18}H_{33}NO_4 + {}^1/_2 C_2H_6O$:		Gefunden:
Verlust:	5,81	6,39 %
Na	11,68	11,69 „ .

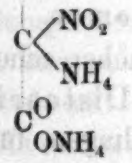
Das Natriumsalz ist, ebenso wie das Kaliumsalz, in Wasser leicht löslich, in Aether und Chloroform unlöslich.

Das isonitrostearinsaure Ammonium in fester Form von constanter Zusammensetzung zu erhalten, ist uns bisher nicht gelungen, doch ist zu hoffen, dass es gelingen wird, dasselbe aus ätherischer Lösung zu gewinnen. — In wässrigem Ammoniak löst sich, wie schon bemerkt, die Säure leicht und vollständig mit intensiv rother Farbe auf; so oft man aber versucht, durch Erwärmen auf dem Wasserbad das überschüssige Ammoniak zu entfernen, wird, ebenso wie beim langsamen Eindunsten der Flüssigkeit, die Neutralisationsgrenze überschritten und unter Eintreten saurer Reaction erfolgt Trübung durch sich ausscheidende Säure. Allerdings genügt dann der Zusatz einiger Tropfen concentrirter Ammoniaklösung in die erkaltete Flüssigkeit, um wieder vollkommen klare Lösung zu erreichen: Aber es ist nun offenbar nicht mehr das einfache Ammoniumsalz der Isonitrostearinsäure vorhanden, sondern es hat sich theilweise wenigstens eine tiefergreifende Veränderung abgespielt, welche auf einer Umsetzung der Ammoniumreste mit den Isonitrogruppen unter Austritt von Ammoniak und Wasser beruhen dürfte, so dass etwa nach folgendem allgemeinen Umsetzungsschema:

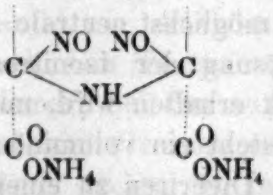
$$2(NO_2—NH_4) = NH_3 + 2H_2O + NO—NH—NO$$

aus zweimal der Isonitro-Ammoniumgruppe eine Diisonitroso-Imidgruppe gebildet wird. Dabei wird es für die speciellere Structurauffassung dieser letzteren Gruppe Ausschlag gebend sein, für welche Auffassung der hier als Isonitro- bezeichneten Gruppe die Entscheidung ausfällt. Fasst man sie

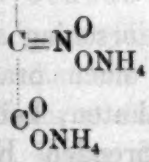
als den irgendwie construirten einwerthigen Rest (NO_2) auf, so leitet sich — abgesehen von der Carboxylgruppe — das neutrale Ammoniumsalz der Isonitrostearinsäure dadurch ab, dass ein dem NO_2-Rest benachbart stehendes, an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom durch Ammonium ersetzt wird. Dann haben wir im isonitrostearinsauren Ammonium an Einem der innern Kohlenstoffatome die Bindung:



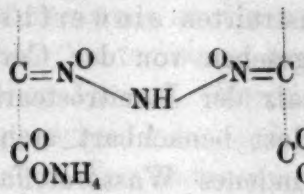
und aus zwei solcher Gruppen zweier Moleküle des Ammoniumsalzes bildet sich dann die folgendermassen construirte Diisonitroso-Imidgruppe:



in welcher die drei Stickstoffatome in keiner directen Bindung unter einander stehen. — Fasst man dagegen — wie es uns vor der Hand wahrscheinlicher dünkt — die Isonitrogruppe als den zweiwerthigen Rest (NO_2H) auf, dann erscheint das zu seiner Neutralisation dienende Ammoniakmolekül so gebunden, wie im salpetersauren Ammonium. Wir haben dann — unter der Voraussetzung, dass der zweiwerthige Isonitrorest mit beiden Valenzen an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert ist, — in dem isonitrostearinsauren Ammonium die Bindung:



und indem nach diesem Schema aus zwei Molekülen dieses Salzes 1 Mol. Ammoniak und 2 Mol. Wasser austreten, gelangen wir für die neue Verbindung zu dem Schema:



und danach präsentirt sich die Diisonitroso-Imidgruppe als eine neue Bindungsform von drei zusammenhängenden Stickstoffatomen.

Nach vorläufigen Versuchen scheint es uns nicht so schwer, die Diisonitroso-Imido-Distearinsäure zu isoliren, und dann wird es wohl auch gelingen, für die in den vorstehenden Betrachtungen entwickelte Alternative einer definitiven Entscheidung näher führende Argumente zu erbringen. Vor der Hand beschränken wir uns darauf, im Folgenden das bis jetzt von uns festgestellte thatsächliche Material kurz vorzuführen.

Versetzt man die möglichst neutrale Lösung, welche durch Erwärmen der Auflösung der Isonitrostearinsäure in überschüssigem Ammoniak erhalten wird, mit Baryumchlorid oder Baryumacetat, so entsteht ein voluminöser, hellgelber Niederschlag, der sich beim Digeriren zu einer orangerothen, klumpigen Masse zusammenballt. Im frischgefällten Zustand löst sich dieses Salz vollkommen in Aether auf — am besten, wenn man, ohne zu filtriren, direct die kalte Fällungsflüssigkeit sammt dem Niederschlag mit Aether schüttelt. Wird die ätherische Lösung nach dem Trennen von der wässrigen Flüssigkeit rasch eingedampft, so hinterlässt sie eine orangerothe krystallinische Kruste, die sich nun nicht wieder in Aether, wohl aber in Chloroform auflöst. — Bleibt die erwähnte ätherische Lösung für sich stehen, so scheidet sie nach einiger Zeit in geringen Mengen einen feinen, pulverigen Niederschlag ab, der in Chloroform ebenso wie in Aether unlöslich ist. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte ätherische Lösung liefert beim Verdunsten einen orangerothen Rückstand, der sich von den oben erwähnten, beim directen Eindunsten der ätherischen Lösung restirenden Krusten nicht nachweisbar unterscheidet. — Filtrirt man den aus der wässrigen Ammoniaksalzlösung gefällten Niederschlag entweder direct, oder einige Zeit nach dem Fällen, so verliert derselbe seine Lös-

lichkeit in Aether durch das Trocknen; und zwar schnell, wenn das Trocknen durch Erhitzen auf 110° geschieht — langsam, d. h. im Verlauf von 4—5 Tagen, wenn man ihn zum Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator liegen lässt. Auch die so getrockneten Salze sind und bleiben in Chloroform löslich und restiren beim Eindunsten der Chloroformlösungen in Form von heller oder dunkler rothen, krustenartigen Massen.

Beim Erhitzen, überhaupt beim Trocknen, erleiden die noch in Aether löslichen, nur durch Abpressen lufttrocken gemachten Präparate zugleich mit dem Verlust ihrer Aetherlöslichkeit einen Gewichtsverlust, der in einer grossen Anzahl von Bestimmungen von 3,4 %—3,9 % schwankend gefunden wurde. Und in vollem Einklang hiermit wurde der Baryumgehalt der nicht getrockneten, noch in Aether löslichen Präparate zu 14,15 %—14,6 % als äusserste Grenze in einer grösseren Anzahl von Analysen bestimmt, während dieselben Präparate nach dem Trocknen, wenn sie in Aether unlöslich geworden waren, bei den ausserordentlich vielfach wiederholten Analysen als Grenzen ihrer Baryumgehalte 15,2 %—16,2 %, im Mittel 15,5 % finden liessen.

Dazu sei gleich noch erwähnt, dass um die Homogenität der bei den Fällungen sich abscheidenden Salze nachzuweisen, eine mit besonderer Vorsicht dargestellte ammoniakalische Lösung von Isonitrostearinsäure in vier getrennten Fractionen mit Chlorbaryum gefällt und diese einzelnen Fractionen getrennt untersucht wurden. Nach dem Trocknen ergaben die einzelnen Fractionen folgende analytische Resultate:

I. Fällung:	II. Fällung:	III. Fällung:	IV. Fällung:
Ba = 15,61 %	Ba = 16,28 %	Ba = 16,12 %	Ba = 15,52 %.
		Ba = 16,15 %.	

Da diese Baryumverbindungen die ersten Salze der Isonitrostearinsäure waren, die wir untersuchten, und zwar ehe wir die zweibasische Natur dieser Säure erkannt hatten, so glaubten wir anfangs in ihnen das einfache Baryumsalz der Formel:

$$(C_{18}H_{34}NO_4)_2.Ba$$

vor uns zu haben; da sich für diese Zusammensetzung aber

ein Baryumgehalt von 17,28% Ba berechnet, so führten wir das in unsern Analysen erhaltene Minus von 1%—2% auf eine Verunreinigung der Säure zurück und wir haben uns lange mit allen nur denkbaren Versuchen[1]) abgequält, um diese unbegreifliche Verunreinigung aus der, nach den mit ihr ausgeführten Analysen reinen, Isonitrostearinsäure zu entfernen. Erst als die vollständige Elementarbestimmung der nach der beschriebenen Methode erhaltenen Barytverbindungen ausgeführt wurde, da stellte es sich heraus, dass in ihnen gar kein einfaches Baryumsalz vorliegt, sondern dass sie ausser dem Stickstoff der Isonitrostearinsäure auch noch Stickstoff vom Ammoniak enthalten. — Denn während sich für die Formel:

$(C_{18}H_{34}NO_4)_2$. Ba berechnet:

C	54,48 %
H	8,59 „
N	3,53 „
Ba	17,28 „

ergaben die Analysen, welche mit der ersten, dritten und vierten fractionirten Fällung des schon oben erwähnten Präparates ausgeführt wurden, folgende Resultate:

	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C	56,80	56,96	56,97 %
H	8,86	9,29	9,11 „
N	5,75%	—	—
Ba	15,61	16,1	15,60 %.

Wenn man aus diesen Analysenzahlen das atomistische Verhältniss der Bestandtheile auf 1 Atom Baryum berechnet, so ergiebt sich die einfachste Formel:

$$C_{42}H_{81}N_{3,6}O_7Ba.$$

Wie man sieht, enthält diese Baryumverbindung etwa um die Hälfte Stickstoff mehr und um ein Viertel Sauerstoff weniger, als sich für die Atomanzahl des Kohlenstoffs nach der Zusammensetzung der Isonitrostearinsäure be-

[1]) Daher ist das gerade von dieser Baryumverbindung angesammelte analytische Material ein so umfangreiches geworden, dass Herr Otto Pfeiffer auch in seiner Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888, S. 16—24 nur einen kleinen Theil angegeben hat.

rechnet. Allerdings würde nach den Analysenzahlen die Verbindung noch nicht das reine Baryumsalz der Imidodinitroso-Distearinsäure darstellen, sondern noch ein Gemisch desselben mit einer kleineren Menge des Ammoniumsalzes repräsentiren und etwa in der folgenden Formel seinen Ausdruck finden:

$$\left(\begin{matrix} C_{18}H_{33}.NO.COO \\ \quad\quad\quad\

Lösung ein Strom von trocknem, kohlensäurefreiem Ammoniak eingeleitet. Während sich die klare Lösung sofort beim Hinzukommen des Ammoniaks gelbroth färbt, erfolgt die Ausscheidung des Strontiumsalzes erst nach einiger Zeit und findet in Form von gelblichen Flocken statt. Der so erhaltene Niederschlag wird mit heissem Alkohol und nachher mit Aether ausgewaschen und stellt nach dem Trocknen ein hellgelbes Pulver, oder auch zusammenhängende bröckliche Stückchen dar.

	Ber. für $C_{18}H_{33}NO_4Sr$:	Gefunden:
Sr	21,01	20,58 %—21,06 %
N	3,38	3,21 %.

Das nämliche Salz, ebenso wie das entsprechende Baryum- und Calciumsalz, erhält man auch durch Umsetzung des neutralen Natrium-, resp. Kaliumsalzes mit den Chloriden der Erdalkalimetalle, freilich als zähe, klumpige Massen, deren Reinigung ein langes und sorgfältiges Auswaschen erfordert. Ueber diese Salze werde ich nächstens weiter berichten.

Von besonderem Interesse ist das Kupfersalz, welches aus den wässrigen Lösungen der neutralen Isonitrostearate der fixen Alkalien auf Zusatz von essigsaurem Kupfer erhalten wird. Dasselbe bildet einen schön grünen, flockigen Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzt. Beim Trocknen, auch ohne Temperaturerhöhung über Schwefelsäure unter der Luftpumpe, färbt sich das Salz unter beträchtlichem Schwinden seines Volums tief dunkelgrün, fast schwarz. Beim Erhitzen auf 130° schmilzt das Salz zu einer dunkelgrünen Masse, und wenn man dazu das durch starkes Pressen zwischen Filtrirpapier und Zerreiben auf poröser Thonplatte getrocknete pulverförmige Präparat, das bei zweitägigem Stehen über Chlorcalcium weder sein Gewicht noch seine Farbe verändert, verwendet, so erleidet dieses einen Gewichtsverlust von 2,3 %—2,4 %. — Das getrocknete Salz — es war aus derselben Lösung in zwei Fractionen gefällt worden — ergab bei der Metallbestimmung folgende Resultate:

	I. Fraction:	II. Fraction:
Cu	12,60	12,46 %—12,63 %.

Dieser Kupfergehalt stimmt genau auf ein Gemisch von einem Mol. des sauren mit zwei Mol. des neutralen Salzes, entsprechend der folgenden Zusammetzung:

$$(C_{18}H_{34}NO_4)_2 . Cu + 2 . (C_{18}H_{33}NO_4 . Cu),$$

welche 12,6% Cu enthält; und der oben angeführte Verlust von 2,3%—2,4% beim Trocknen entspricht für die gegebene Formel zwei Mol. Wasser, für die sich 2,34% berechnen.

Dass in dem beschriebenen Präparat in der That ein solches Gemisch der beiden Kupfersalze vorliegt, lässt sich leicht durch Behandeln desselben mit Chloroform nachweisen: Dabei trennen sich die beiden Componenten, indem das saure Salz zu einer dunkelgrünen Lösung aufgenommen wird, das neutrale Salz dagegen als hellgrüne, voluminöse Masse ungelöst bleibt.

Saures isonitrostearinsaures Kupfer:

$$(C_{18}H_{34}NO_4)_2 . Cu,$$

bleibt beim Eintrocknen seiner Chloroformlösung als tief dunkelgrüner, lederzäher, amorpher Rückstand zurück, der sich in Chloroform wieder leicht löst, aus dieser Lösung aber auf Zusatz von Aether hellgrünes neutrales Kupfersalz ausfallen lässt. — Die Analysen des sauren Kupfersalzes ergaben:

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,08	60,08 %
H	9,47	—
N	3,89	4,24 „
Cu	8,77	8,61 „ .

Das neutrale isonitrostearinsaure Kupfer:

$$C_{18}H_{33}NO_4 . Cu,$$

bildet, auf die eine oder die andere der oben beschriebenen Methoden dargestellt, ein hellgrünes, poröses Aggregat, das sich zu einem feinen, staubartigen Pulver zerreiben lässt. Es ist in keinem der gewöhnlichen indifferenten Lösungsmittel löslich. Von Ammoniak wird es mit schmutzig-grüner Farbe gelöst. Nach den Analysen scheint es $^1/_2$ Mol. Wasser zu enthalten, doch lässt sich eine directe Wasserbestimmung nicht ausführen, da das Salz beim Erhitzen über 100° unter Schmelzen tiefere Zersetzung erleidet, in Folge deren schnell Gewichts-

verluste von 13%—14% eintreteten. Auch bei den Elementaranalysen konnte beobachtet werden, dass schon lange bevor das Rohr nicht mehr mit der Hand befühlt werden konnte, diese Zersetzung unter Bethauung der Innenwände des Verbrennungsrohres eingetreten war.

	Berechnet für $C_{18}H_{33}NO_4 . Cu$:	Berechnet für $C_{18}H_{33}NO_4 . Cu + \frac{1}{2} H_2O$:	Gefunden:
C	55,3	54,06	54,19 %
H	8,4	8,51	8,74 „
N	3,58	3,52	3,53 „
Cu	16,26	15,9	16,39—16,02—16,13 %

Isonitrostearinsäure-Aethylester wird durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure und nachheriges Fällen mit Wasser als ein schweres Oel erhalten. Dasselbe ist nicht destillirbar, sondern erleidet bei etwa 110° explosionsartig Zersetzung. — Auch das Säureamid, das wir aus dem Aether durch Einwirkung von Ammoniak darzustellen versuchten, haben wir noch nicht in definirbarer Form erhalten. Die Untersuchungen werden aber fortgesetzt.

Zur Reduction der Isonitrostearinsäure haben wir zuerst Schwefelammonium in Anwendung gebracht, ohne jedoch bis jetzt zu einem brauchbaren Resultat gelangen zu können. Wird die Säure in einem Ueberschuss[1]) einer concentrirten gelben Schwefelammoniumlösung aufgelöst, so ist auch nach längerm Kochen nichts weiter wahrnehmbar, als eine beträchtliche Schwefelabscheidung. Versetzt man nach dem Filtriren das Filtrat mit Salzsäure bis zur saueren Reaction, so enthält der sich fettig anfühlende Niederschlag neben vielem Schwefel fast die gesammte organische Substanz, während die wässrig-salzsaure Lösung beim Eindampfen grosse Mengen Salmiak mit Spuren organischer Substanz hinterlässt. Aus dem Niederschlag zieht sich mit Alkohol eine zähe, stark gefärbte, harzige Masse aus, die wir in eine zur eingehenderen Unter-

[1]) 10 Grm. Säure in einem Viertel-Liter Schwefelammoniumlösung.

suchung einladende Form überzuführen bisher nicht im Stande waren.

Eine zweite Reihe von Reductionsversuchen wurde in alkoholischer Lösung mit der auf die Säure (je 10 Grm.) sich zur Reduction von NO_2 zu NH_2 berechnenden Menge Zinnchlorür und viel Salzsäure ausgeführt. Nach längerem Kochen der Reactionsflüssigkeit — event. nach wiederholtem Einleiten von Salzsäuregas — wurde eingedampft, und der Rückstand mit Aether und Wasser behandelt und beide Lösungen im Scheidetrichter getrennt. — Der dunkelbraun gefärbte wässrige Auszug enthält nur Spuren von organischer Substanz, die sich beim Fällen des Zinnes mit Schwefelwasserstoff zugleich mit dem Zinnsulfid ausscheiden und diesem Niederschlag durch Auskochen mit Alkohol entzogen werden, jedoch ihrer äusserst geringen Menge wegen eine weitere Untersuchung nicht gestatteten. — Das wässrige Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag enthält in nicht unbeträchtlicher Menge Chlorammonium. — Der ätherische Auszug der eingedampften Reactionsmasse hinterlässt beim Verdunsten ein dunkelbraunes Oel, welches zum grössten Theil aus Stearinsäureäthylester besteht. Aus dem durch Verseifen mit Kali erhaltenen Salz wurde die Säure vom Schmelzp. 69° und das Silbersalz (gefunden: 27,79% Ag; berechnet: 27,62% Ag) dargestellt. Ausserdem enthält das aus dem ätherischen Auszug restirende ölförmige Produkt noch einen zweiten, auch durch concentrirte Kalilauge nicht verseifbaren Bestandtheil. Dieser, der jedoch nur in geringerer Menge auftritt, bildet nach dem Reinigen ein leichtflüssiges, bei Wintertemperatur nicht erstarrendes, bei gewöhnlichem Druck gegen 250°—255° unter Zersetzung siedendes, hellgelbes Oel, welches stickstoffhaltig ist und die charakteristischen Reactionen einer Aminbase (Carbylamin-, und Senfölprobe) unverkennbar liefert. — Die nähere Untersuchung dieser Base wird fortgesetzt.

Auch durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure ohne Zusatz von Alkohol wird die Isonitrostearinsäure wesentlich in Ammoniak und Stearinsäure verwandelt. Nur ist dabei in Betracht zu ziehen, dass, da die organische Substanz unter diesen Umständen nicht gelöst wird, mit concentrirter Salzsäure zur Erzielung der vollständigen

Umsetzung lange und lebhaft gekocht werden muss; und auf diesen Umstand ist unzweifelhaft die Entstehung verschiedener verharzter, zum Theil sogar bis zur Verkohlung zersetzter Nebenprodukte[1]), deren Bildung nicht zu vermeiden ist, zurückzuführen.

Unstreitig am elegantesten verläuft die Reduction der Isonitrostearinsäure mit Natriumamalgam, indem man dieses auf die concentrirte wässrige Lösung des Natriumsalzes bei 50°—60° einwirken lässt. Die ursprünglich rothe Flüssigkeit wird bald missfarbig, ist nach etwa 24stündiger Reaction hellgelb und eine nun zur Trockne eingedampfte Probe erweist sich als stickstofffrei. — Beim Erkalten der Reactionsflüssigkeit krystallisirt in dichten Flocken stearinsaures Natrium aus der alkalischen Lösung aus, dessen Säure nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein in den atlasglänzenden Blättern vom Schmelzp. 69° erhalten wird. Die Säure der in der Mutterlauge gelöst gebliebenen Salze ist stark verharzt.

Ehe ich aus diesem jedenfalls ebenso interessantem, wie auffallenden Verhalten der Isonitrostearinsäure bei der Reduction weitere theoretische Schlussfolgerungen ziehe, beabsichtige ich, die Untersuchung in analoger Weise auch auf andere, namentlich auch auf kohlenstoffärmere Fettsäuren auszudehnen, um vor Allem zu prüfen, ob, resp. in wie weit, der grössere Kohlenstoffkern eine maassgebende Rolle bei diesen Reactionen spielt.

Freiburg i. B., 5. Januar 1891.

[1]) Näheres darüber siehe Otto Pfeiffer, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888, S. 57—63.

LXXIX. Ueber Pikryl- und α-Dinitrophenyl-α- und β-Naphtylhydrazine sowie einige Derivate derselben;

von

C. Willgerodt und Fr. Schulz.

A. Pikrylnaphtylhydrazine und deren Derivate.

Die zu unseren Versuchen angewandten Naphtylhydrazine wurden nach der von E. Fischer[1]) 1886 bekannt gegebenen Methode dargestellt; dieselben hatten die vom genannten Autor angegebenen Schmelzpunkte: die α-Verbindung schmolz bei 117°, die β-Verbindung dagegen bei 124°—125°.

I. Pikrylnaphtylhydrazine.

Pikrylnaphtylhydrazine bilden sich leicht, wenn man alkoholische Lösungen von Pikrylchlorid und des freien Hydrazins oder des salzsauren Salzes dieser Base im molekularen Verhältniss auf einander einwirken lässt. — 1 Grm. Naphtylhydrazin erfordert 1,56 Grm., 1 Grm. des salzsauren Salzes dagegen 1,27 Grm. Pikrylchlorid.

Pikrylnaphtylhydrazine existiren in zwei verschiedenen Modificationen, wovon die eine roth, krystallinisch und stabil, die andere dagegen gelb, amorph und labil ist. Die labilen, gelben Produkte lassen sich durch Erwärmen in die rothen stabilen überführen.

1. Pikryl-α-naphtylhydrazine.

a) Rothe, krystallisirte, stabile Modification.

Diese Verbindung wird immer dann erhalten, wenn man die Lösung des Pikrylchlorides irgend welcher Art in der Wärme mit α-Naphtylhydrazin behandelt. Sehr gut eignen sich die alkoholischen Lösungen beider Substanzen zu diesem Zwecke; beim Erkalten des Reactionsgemisches scheidet sich das Pikryl-α-naphtylhydrazin in Form von dunkelbraunen,

[1]) Ann. Chem. 232, 226—243.

derben Prismen aus, die durch Waschen mit Wasser und Aether von anhängendem salzsauren Naphtylhydrazin oder aber von Pikrylchlorid getrennt werden können. — Der Zersetzungspunkt des so erhaltenen Produktes liegt bei 176°; zwei bis drei Grad vor der Zersetzung färben sich die Krystalle sehr dunkel, fast schwarz. Der Zerfall der Verbindung vollzieht sich unter heftigem Aufschäumen. — Das rothe Pikryl-α-naphtylhydrazin hat weder die Eigenschaften einer Säure noch die einer Base; es löst sich weder in Wasser noch in wässrigen Säuren oder Alkalien auf, wohl aber wird es von Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln aufgenommen. Zum Umkrystallisiren der Verbindung eignet sich am besten das Benzol, woraus sie in kleinen, rothbraunen Prismen auskrystallisirt. — Durch längeres Kochen mit Eisessig oder Alkohol wird das Pikryl-α-Naphtylhydrazin in der weiter unten zu besprechenden Weise umgeändert.

Die mit der reinen Substanz ausgeführten Analysen ergaben folgende Daten:

0,1700 Grm. Substanz lieferten 0,3250 Grm. CO_2, entsprechend 0,0886 Grm. C, entsprechend 52,1 % C, und weiter 0,0480 Grm. H_2O, entsprechend 0,0053 Grm. H, entsprechend 3,11 % H.

0,236 Grm. Substanz lieferten 39,75 Ccm. N bei 740 Mm. Druck und 15°, entsprechend 19,2 % N.

	Ber. f. $C_{16}H_{11}N_5O_8$:	Gefunden:
C	52,03	52,1 %
H	2,98	3,11 „
N	18,97	19,2 „.

b) Gelbe, amorphe, labile Modification.

Diese Modification bildet sich nur dann, wenn die zu ihrer Bereitung dargestellten Lösungen eine bestimmte Temperatur nicht überschreiten; zum Zweck ihrer Darstellung wurden Pikrylchlorid und α-Naphtylhydrazin für sich in Alkohol durch Erwärmen gelöst, und beide Lösungen auf 30° — 40° abgekühlt; hierauf wurde das Gefäss mit dem Pikrylchlorid in kaltes Wasser gestellt, und unter starkem Umschütteln die Hydrazinlösung in die des Pikrylchlorides eingegossen. Das gelbe Pikryl-α-naphtylhydrazin schied sich sofort aus den Lösungen aus; es wurde rasch abfiltrirt und auf einem Thonteller getrocknet.

Das gelbe Pikryl-α-naphtylhydrazin ist so labil, dass es meist schon beim Uebergiessen von Lösungsmitteln theilweise umgesetzt wird und aus diesem Grunde eine rothe Farbe annimmt. Beim Aufnehmen mit Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol in der Hitze, geht es rasch vollständig in die rothe Modification über und krystallisirt alsdann aus den Lösungsmitteln in Form von rothen Prismen aus. Ueberdies ist noch zu constatiren, dass sich der gelbe Körper im trocknen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahren lässt, dass er aber, trocken erhitzt, bei 140° eine Umwandlung in die rothe Modification erleidet, deren Zersetzungspunkt, 176°, er darauf selbstverständlich zeigt. — Zum Beweise dafür, dass die gelbe Farbe der labilen Verbindung nicht durch die Feinheit des Pulvers bedingt wird, wurde die rothe, stabile Substanz äusserst fein zerrieben; die Farbe derselben blieb indessen weit dunkler als die der gelben Art; und als nun die gepulverte Masse mit einem Lösungsmittel übergossen wurde, war eine besonders dunklere Färbung nicht wahrzunehmen.

Beim Kochen der gelben Modification mit Eisessig und Alkohol werden dieselben Derivate geliefert, zu denen auch die rothe unter denselben Bedingungen führt. Beim Oxydiren mit Chromsäure gehen beide Verbindungen in dasselbe Trinitrophenyl-α-azonaphtalin über.

Eine Verbrennung des gelben Körpers lieferte das folgende Resultat:

	Ber. f. $C_{16}H_{11}N_3O_6$:	Gefunden:
C	52,03	51,7 %
H	2,98	3,08 „ .

2. Pikryl-β-naphtylhydrazine.

a) Rothe, krystallirte, stabile Modification.

Da die Darstellung der Pikryl-β-naphtylhydrazine in ganz analoger Weise wie die der isomeren α-Verbindungen ausgeführt wurde, so braucht dieselbe nicht wiederholt zu werden; wir gehen somit sofort zur Beschreibung der Eigenschaften der erhaltenen Produkte über.

Das rothe Pikryl-β-naphtylhydrazin krystallisirt in rothen Prismen, die sich bei 175° zersetzen; es ist in Alkohol und

Aether schwer, leichter dagegen in Chloroform, Eisessig, Benzol und Aceton löslich.

Bei einer Verbrennung ergaben 0,1175 Grm. Substanz: 1. 0,2255 Grm. CO_2, entsprechend 0,061 Grm. C, entsprechend 52,38 % C, 2. 0,0350 Grm. H_2O, entsprechend 0,0038 Grm. H, entsprechend 3,23 % H.

Bei einer Stickstoffbestimmung ergaben 0,1490 Grm. Substanz 24,2 Ccm. N bei 8° und 737 Mm. Druck, entsprechend 0,02833 Grm. N, entsprechend 19,01 % N.

	Ber f. $C_{16}H_{11}N_5O_6$:	Gefunden:
C	52,03	52,33 %
H	2,98	3,23 „
N	18,97	19,01 „ .

b) Gelbe, amorphe, labile Modification.

Wie labil diese gelbe Modification ist, mag daraus ersehen werden, dass ein Rothwerden derselben beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen schon bei 100° eintritt; überdies aber auch daraus, dass eine Probe, mit Wasser gekocht, ebenfalls die Farbe wechselt. Beim Aufkochen mit Benzol, Xylol, ja sogar mit Chloroform geht dieser interessante Körper sofort in die rothe Modification über; dieselbe Reaction wird erzielt bei längerem Erhitzen mit Alkohol und Aether. Aus diesem Grunde ist es uns trotz aller Vorsichtsmassregeln nicht gelungen, das gelbe Pikryl-β-naphtylhydrazin ganz einheitlich zu gewinnen; immer war es von geringen Spuren der rothen isomeren Substanz durchsetzt. Wie die α-Verbindung, so ist auch diese gelbe β-Varietät amorph; auch sie hat keinen eigenen Zersetzungspunkt, dissociirt aber schon bei 170°.

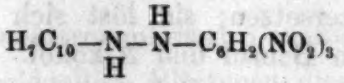
Eine Verbrennung dieser gelben Modification lieferte folgende Daten:

	Ber. f. $C_{16}H_{11}N_5O_6$:	Gefunden:
C	52,03	51,8 %
H	2,98	2,9 „ .

Diese Isomerien versuchte Willgerodt[1]) mit Hülfe stereochemischer Vorstellungen folgendermassen zu erklären:

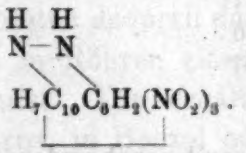
1. Die gelben, labilen Modificationen sind axialsymmetrische Verbindungen, in denen Naphtyl und Pikryl oppositionell gelagert sind; sie entsprechen der Formel:

[1]) Tageblatt der Naturf. etc. 1890 zu Bremen.



und entstehen bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf Naphtylhydrazine aus dem Grunde immer zuerst, weil das zur Naphtylgruppe axialsymmetrisch gelagerte Wasserstoffatom den am meisten basischen Punkt des Naphtylhydrazins ausmacht.

2. Die rothen, stabilen Modificationen dagegen sind plansymmetrische Verbindungen, sie entstehen aus den gelben axialsymmetrischen deshalb, weil Pikryl und Naphtyl sich zu verbinden streben. Durch die Anziehung, welche diese Radicale auf einander ausüben, muss eine Drehung der Systeme der Pikrylhydrazine veranlasst werden, wodurch sich gedachte Radicale einander nähern und schliesslich mit einander verbinden, wie sich Pikrinsäure mit dem Naphtalin verbindet. — Nach dieser Auffassung entsprechen die rothen, stabilen Modificationen der Formel:



II. Pikryl-azonaphtaline.

Die Pikryl-azonaphtaline lassen sich leicht aus den entsprechenden Hydrazinen mit Hülfe von Chromsäure, in Eisessig gelöst, darstellen. Bei der kurzen Reactionsdauer ist ein Ueberschuss des Oxydationsmittels unschädlich. Zur Gewinnung dieser Azoverbindungen verfahre man folgendermassen: Man löse einen Ueberschuss von Chromsäure in einem Kolben vermittelst Eisessig auf, erwärme das Gemisch, trage darauf das feste Pikrylnaphtylhydrazin nach und nach in dasselbe ein und koche einige Male auf. Hierauf fälle man die Azoverbindungen mit Wasser aus, filtrire die rothgefärbten Niederschläge ab und wasche sie vollkommen mit Wasser aus.

1. Pikryl-α-azonaphtalin.

Diese Verbindung krystallisirt aus Eisessig in feinen, rothgelb gefärbten Nädelchen, die bei 226° schmelzen und sich

dabei gleichzeitig zersetzen; sie löst sich leicht in Eisessig, schwerer dagegen in Benzol und Alkohol.

Beim Analysiren dieser Substanz wurden folgende Daten gewonnen:

	Ber. f. $C_{16}H_9N_5O_6$:	Gefunden:
C	52,31	52,2 %
H	2,45	2,6 „
N	19,07	19,37 „.

2. Pikryl-β-azonaphtalin.

Auch dieser Körper krystallisirt wie der vorige aus Eisessig in mattrothen Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt aber bei 205° liegt. Das Pikryl-β-azonaphtalin löst sich ziemlich leicht in Eisessig, schwerer dagegen in Alkohol und Benzol. Die folgenden Analysen bestätigen das Vorhandensein obiger Verbindung:

	Ber. f. $C_{16}H_9N_5O_6$:	Gefunden:
C	52,31	52,3 %
H	2,45	2,6 „
N	19,07	19,28 „.

III. Dinitronitrosophenylazonaphtaline.

Kocht man Pikrylnaphtylhydrazine so lange mit Eisessig am Rückflusskühler bis die Farbe der beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle vollständig gelb erscheint, so ist die Umwandlung derselben in Dinitro-mononitrosophenyl-azonaphtaline vollendet. Zur vollständigen Reinigung löse man dieselben nochmals in reinem Eisessig auf und lasse sie daraus krystallisiren.

1. Dinitronitrosophenyl-α-azonaphtalin.

Dasselbe krystallissirt aus Eisessig in gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 232° liegt; es ist leicht löslich in Benzol und scheidet sich aus demselben in dicken Nadeln aus; schwerer löst es sich in Eisessig und Alkohol. Analysen:

	Ber. f. $C_{16}H_9N_5O_5$:	Gefunden:
C	54,70	54,54 %
H	2,56	2,79 „
N	19,94	20,11 „.

2. Dinitronitrosophenyl-β-azonaphtalin.

Die schönen, goldgelben Blättchen dieses Azokörpers, erhalten durch Umkrystallisiren aus Eisessig, schmelzen bei 245°, wobei sie gleichzeitig zersetzt werden. Diese Verbindung löst sich leicht in Eisessig, schwieriger in Alkohol, Aether und Benzol; in conc. Schwefelsäure ist sie mit prachtvoll dunkelblauer Farbe löslich, die auf Zusatz von Wasser verschwindet und in eine grünlichgelbe Färbung übergeht. Analysen:

	Ber. f. $C_{16}H_9N_5O_5$:	Gefunden:
C	54,70	54,56 %
H	2,56	2,86 „
N	19,94	20,0 „.

IV. Dinitrosonitrophenylazonaphtaline.

Da sich die Pikrylnaphtylhydrazine beim Kochen mit Alkohol nur sehr langsam umsetzen, so stellt man die Dinitrosoverbindungen am besten dadurch dar, dass man die Pikrylhydrazine mit Alkohol in Röhren einschliesst und diese 2—3 Stunden auf 120° erhitzt. Die erhaltenen, dunkelgefärbten Produkte werden abfiltrirt, in Benzol oder Eisessig gelöst und mit Thierkohle gekocht. Aus den auf diesem Wege erhaltenen Filtraten scheiden sich gelbbraune, feine Nädelchen ab, die den Dinitrosokörpern entsprechen.

1. Dinitrosonitrophenyl-α-azonaphtalin.

Die in gelbbraunen, feinen Nadeln krystallisirende Verbindung schmilzt bei 210°; sie löst sich ziemlich leicht in Eisessig und Benzol, schwieriger in Alkohol. Analysen:

	Ber. f. $C_{16}H_9N_5O_4$:	Gefunden:
C	57,3	57,15 %
H	2,7	2,86 „
N	20,8	21,13 „.

2. Dinitrosonitrophenyl-β-azonaphtalin.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde gewonnen, indem das entsprechende Pikrylhydrazin 14 Stunden lang mit Alkohol am Rückflusskühler gekocht und die nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausfallende gelbe Krystallmasse aus Benzol

umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt des Dinitrosonitrophenyl-β-azonaphtalins liegt bei 231°, wobei theilweise Zersetzung eintritt; es ist in Alkohol fast unlöslich, löst sich aber in kochendem Eisessig und Benzol auf. Analysen:

	Ber. f. $C_{16}H_9N_5O_4$:	Gefunden:
C	57,3	57,08 %
H	2,7	3,07 „
N	20,8	20,53 „.

B. o-p-Dinitrophenylhydrazine und deren Derivate.

I. α-Dinitrophenylnaphtylhydrazine.

Im α-Dinitrochlorbenzol ist das Chloratom bei weitem nicht so beweglich als im Pikrylchlorid; aus diesem Grunde lassen sich die α-Dinitrophenylhydrazine niemals nach der von Willgerodt eingeführten Methode der Darstellung der Pikrylhydrazine dadurch gewinnen, dass man jenes Chlorid mit den salzsauren Salzen der primären Hydrazine behandelt. — α-Dinitrophenylhydrazine entstehen nur dann, wenn man o-p-Dinitrochlorbenzol mit 2 Mol. der Base in neutralen Lösungsmitteln bearbeitet; auf 1 Grm. Naphtylhydrazin darf somit nur 0,65 Grm. α-Dinitrochlorbenzol gegeben werden.

1. o-p-Dinitrophenyl-α-naphtylhydrazin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 4 Grm. des Hydrazins in Alkohol gelöst, mit 2,56 Grm. α-Dinitrochlorbenzol versetzt, und $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten des Reactionsgemisches scheiden sich rothe Krystallmassen ab, die durch kochende verdünnte Salzsäure zu reinigen sind, um das salzsaure Naphtylhydrazin zu entfernen. Aus Benzol umkrystallisirt, erhält man das o-p-Dinitrophenyl-α-hydrazonaphtalin vollkommen rein; es krystallisirt in schmalen, länglichen Prismen von rother Farbe, die bei 181° schmelzen; in Alkohol ist es schwer, in Eisessig und Benzol leichter löslich. Analysen:

	Ber. f. $C_{16}H_{12}N_4O_4$:	Gefunden:
C	59,2	59,3 %
H	3,7	3,8 „
N	17,28	17,46 „.

2. o-p-Dinitrophenyl-β-naphtylhydrazin.

Die Darstellung und Reinigung dieses Körpers stimmt mit der des vorigen vollkommen überein. — Aus Benzol umkrystallisirt, wird dieser Hydrazokörper in kurzen, röthlichgelben Prismen gewonnen, die unter Zersetzung bei 188° schmelzen; er löst sich schwierig in Benzol und Alkohol, leichter in Eisessig, wobei indessen sehr leicht Umsetzung eintritt. Analysen:

	Ber. f. $C_{16}H_{12}N_4O_4$:	Gefunden:
C	59,2	59,15 %
H	3,7	3,89 „
N	17,28	17,4 „.

Schliesslich sei noch bemerkt: weder das Dinitrophenyl-α-, noch das -β-naphtylhydrazin ist bis jetzt in zwei isomeren Modificationen gewonnen worden. Bei den angewandten Darstellungsweisen erhielten wir immer nur rothe, stabile Verbindungen. Der Grund für diese Erscheinung dürfte der sein, dass die Umsetzung des α-Dinitrochlorbenzols mit den Naphtylhydrazinen in der Wärme vorgenommen werden musste. Wenn sich nun auch hier zuerst die gelben, labilen Nitrohydrazine gebildet haben sollten, so traten dieselben nicht in die Erscheinung, weil sie durch das Erhitzen in die rothe, stabile Form übergingen.

Bringt man kalte alkoholische Lösungen von α-Dinitrochlorbenzol und α-Naphtylhydrazin zusammen, so scheidet sich erst nach längerem Stehen eine dickflüssige, syrupartige, dunkle Schmiere ab, aus der beim Behandeln mit heissem Alkohol nur die rothe, stabile Verbindung erhalten wird. Bei solcher Darstellung machte sich bei längerem Stehen des Reactionsgemisches eine fortwährende Stickstoffentwicklung bemerkbar. Eine Erklärung für diese Erscheinung liefert das Naphtalin, das in beträchtlichen Quantitäten aus den Mutterlaugen gewonnen wurde. Ob die Oxydation des Hydrazins durch den Sauerstoff der Luft oder durch den der Nitrogruppen vollzogen wird, ist von uns noch nicht nachgewiesen; jedenfalls aber entsteht das Naphtalin aus dem Naphtylhydrazin nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7NH.NH_2 + O = C_{10}H_8 + N_2 + H_2O.$$

II. o-p-Dinitrophenyl-azonaphtaline.

Die Darstellung dieser Verbindungen ist eine äusserst einfache: man löse zu diesem Zwecke die entsprechenden Hydrazine in Eisessig auf, versetze die Lösungen mit einem Ueberschuss von Chromsäure, koche einmal auf und giesse darauf das Reactionsgemisch unter Umrühren in Wasser; hierbei scheidet sich alsdann ein rothbrauner Niederschlag ab, der durch Umkrystallisiren zu reinigen ist.

1. o-p-Dinitrophenyl-α-azonaphtalin.

Das o-p-Dinitrophenyl-α-azonaphtalin krystallisirt in feinen, rothbraunen Nädelchen, die bei 190°[1]) schmelzen; es ist schwer in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig löslich. Analysen:

	Ber. f. $C_{16}H_{10}N_4O_4$:	Gefunden:
C	59,62	59,44 %
H	3,10	3,36 „
N	17,39	17,67 „.

2. o-p-Dinitrophenyl-β-azonaphtalin.

Auch diese Azoverbindung krystallisirt in röthlich gelbbraunen Nädelchen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 178°; Eisessig ist ein gutes Lösungsmittel für dieselbe. Analysen:

	Ber. f. $C_{16}H_{10}N_4O_4$:	Gefunden:
C	59,62	59,6 %
H	3,10	3,47 „
N	17,39	17,59 „.

III. (o-p)-Nitro-nitrosophenylazonaphtaline.

1. α-Nitro-nitrosophenyl-α-azonaphtalin.

Kocht man α-Dinitrophenyl-α-hydrazonaphtalin 2 Stunden mit Eisessig am Rückflusskühler, so färbt sich während dieser Zeit die anfänglich dunkel erscheinende Lösung wesentlich heller, und beim Erkalten derselben scheiden sich grüne Krystall-

[1]) Alle bis jetzt gefundenen Nitroazokörper, dargestellt durch Oxydation der Hydrazine, haben einen tieferen Schmelzpunkt als ihre Hydrazinmuttersubstanzen. Das o-p-Dinitrophenyl-α-azonaphtalin bildet somit die erste Ausnahme von dieser Regel.

massen ab, die, aus Eisessig nochmals umkrystallisirt, schöne moosgrüne Nädelchen liefern, welche die reine Nitro-nitrosoverbindung repräsentiren. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 201°, sie löst sich leicht in Eisessig und Benzol, schwieriger in Alkohol. Analysen:

	Ber. f. $C_{16}H_{10}N_4O_3$:	Gefunden:
C	62,7	62,68 %
H	3,26	3,48 „
N	18,3	18,63 „.

2. Nitro-nitrosophenyl-β-azonaphtalin.

Diese Verbindung wird in ganz analoger Weise dargestellt wie die vorige. Der Umsetzungsprocess des Ausgangshydrazins vollzieht sich beim Kochen mit Eisessig binnen kurzer Zeit. Die aus dem erkaltenden Eisessig ausfallenden Krystalle, nochmals aus reinem Eisessig oder Benzol umkrystallisirt, bilden feine, gelbe Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 225° liegt. Eisessig ist ein gutes Lösungsmittel für diese Mononitrosonitroverbindung; in Benzol und Alkohol löst sie sich schwieriger auf. Analysen:

	Ber. f. $C_{16}H_{10}N_4O_3$:	Gefunden:
C	62,7	62,7 %
H	3,26	3,35 „
N	18,3	18,55 „.

IV. o-p-Dinitrosophenylazonaphtaline.

Die Dinitrosophenylazonaphtaline sind von allen von uns in dieser Abhandlung gedachten Körpern am schwierigsten darzustellen, was man daraus ersehen mag, dass sich das Dinitrophenyl-α-hydrazonaphtalin kaum geändert hatte, nachdem es 8 Tage mit Alkohol am Rückflusskühler gekocht worden war. Man kann jedoch diese Dinitroazoverbindungen dadurch erzeugen, dass man ihre Nitrohydrazine mit Alkohol in Röhren einschliesst und längere Zeit (6 Stunden) im Explosionsofen auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten filtrire man den festen Röhreninhalt ab, löse ihn in Eisessig und koche ihn in solcher Lösung mit Thierkohle. Durch diese Behandlung erhalten die zunächst dunkelgelb gefärbten Massen einen lichteren Teint.

1. o-p-Dinitrosophenyl-α-azonaphtalin.

Die Verbindung ist gelb, amorph; ihr Schmelzpunkt liegt bei 162°.

Eine Verbrennung dieses Dinitrosoprodukts lieferte folgende Daten:

	Ber. f. $C_{16}H_{10}N_4O_2$:	Gefunden:
C	66,2	66,3 %
H	3,4	3,4 „ .

2. o-p-Dinitrosophenyl-β-azonaphtalin.

Dieser gelbe β-Körper erscheint fast immer amorph; bei sehr langsamer Abkühlung der Eisessiglösung wurden indessen auch kleine, mikroskopische, gelbe Nadeln erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 178°. Eisessig und Benzol sind gute Lösungsmittel für diese Substanz, kochender Alkohol löst sie schwieriger.

Die Resultate einer Verbrennung sind:

	Ber. f. $C_{16}H_{10}N_4O_2$:	Gefunden:
C	66,2	65,8 %
H	3,4	3,7 „ .

Schliesslich sei von dem einen von uns noch bemerkt, dass diese Dinitrosoverbindungen durchaus keinen basischen Charakter haben, und dass somit nicht daran gedacht werden kann, dass in denselben Nitroamidoazoverbindungen der Formel $C_6H_3(NO_2)(NH_2)N=N—C_{10}H_7$ vorliegen. Letztere erheischen 65,7 % C und 4,1 % H.

Feststellung der Molekulargrössen der Nitronitrosophenylazonaphtaline.

Um festzustellen, ob diejenigen Verbindungen, die beim Kochen der Nitrohydrazine mit Eisessig oder mit Alkohol erhalten werden, sich von einem oder von zwei Hydrazinmolekülen ableiten, wurden die Molekulargrössen einiger dieser Verbindungen mit Hülfe der Raoult'schen Methode ermittelt.

Eisessig als Lösungsmittel angewandt, führte uns aus dem Grunde nicht zu unserem Ziele, weil sich die zu bestimmenden Substanzen zu früh aus der Lösung abschieden. — Ausgezeichnet eignete sich dagegen das Naphtalin als Lösungsmittel bei diesen Bestimmungen. Zunächst musste bei diesen Arbeiten die

Constante des Naphtalins bestimmt werden; es geschah dies mit Hülfe reinen Acenaphtens. Durch mehrere Versuche wurde als mittlere Constante des Naphtalins 69,9 gefunden. Raoult[1]) giebt dieselbe zu 82 an.

Die Resultate unserer Untersuchungen sind nun die folgenden:

1. Nitroso-dinitrophenyl-β-azonaphtalin,

H_7C_{10} **(β)-N=N—**$C_6H_2(NO_2)_2NO$.

Angewandtes Lösungsmittel 11,3 Grm., angewandte Subst. 0,11 Grm., beobachtete Depression 0,18.

	Gefunden:	Ber. auf die einfache Molekulargrösse:
Mol.	378	351

2. Dinitroso-nitrophenyl-α-azonaphtalin,

H_7C_{10} **(α)-N=N—**$C_6H_2(NO_2)(NO)_2$.

Angewandte Subst. 0,95 Grm., angewandtes Lösungsmittel 9,8 Grm., beobachtete Depression 0,19.

	Gefunden:	Ber. auf die einfache Molekulargrösse:
Mol.	314	335

3. Nitrosonitrophenyl-α-azonaphtalin,

H_7C_{10} **(α)-N=N—**$C_6H_3(NO_2)(NO)$.

Angewandtes Lösungsmittel 15,1 Grm., angewandte Subst. 0,665 Grm., beobachtete Depression 0,09.

	Gefunden:	Ber. auf die einfache Molekulargrösse:
Mol.	342	306

Das Ergebniss dieser Bestimmungen harmonirt somit vollständig mit demjenigen, das der eine von uns[2]) früher schon mit einem seiner Schüler bei Feststellung der Molekulargrössen analog zusammengesetzter Verbindungen erhalten hat: alle diese Körper sind Derivate der einfachen Nitrohydrazoverbindungen; niemals treten bei den oben ausgeführten Darstellungen derselben zwei Nitrohydrazoverbindungen unter Austritt von Wasser zusammen.[3])

Freiburg i. B., 17. Januar 1891.

---

[1]) Compt. rend. **102**, 1308.

[2]) Dies. Journ. **1890, 42**, 126. [3]) Das. **1889, 40**, 266 u. 267.

LXXX. Zur Kenntniss der Substitutionsprodukte des Isochinolins;

von

A. Edinger und E. Bossung.

Nachdem die bisherigen Studien über das Isochinolin gezeigt haben, dass dieser Körper sowohl für die Kenntniss der Chinaalkaloide[1]), als für die Constitution des Chinolins und Pyridins[2]) eine nicht unbedeutende Rolle spielen kann, erschien es angebracht, zunächst die Brom-, Nitro- und Amidoprodukte dieses Körpers einer eingehenderen Betrachtung zu unterwerfen. Es muss gleich hier zu Anfang bemerkt werden, dass auf Grund der bisher bekannten Darstellungsweise des Isochinolins sich die directe Einführung dieser Substituenten als die einzig zweckmässige empfahl.

Es sind auch von dem einen von uns (Edinger) die verschiedensten Versuche gemacht worden, das Isochinolin entsprechend der Skraup'schen Synthese aus Benzylamin und Glycol unter Zusatz von Schwefelsäure und Pikrinsäure, resp. Nitrobenzol synthetisch darzustellen. Allein die sämtlichen Versuche sind misslungen. Dem entsprechend kommen Synthesen wie z. B. des Metabromchinolins aus Metabromanilin und gleichfalls die Möglichkeit, die Stellung dieser neu eingeführten Substituenten genau zu fixiren, in Wegfall. Es lässt sich in jedem einzelnen Falle nur feststellen, ob der Substituent in der Pyridinseite steht oder nicht. Ein derartiger Nachweis wird am einfachsten durch Oxydation der betreffenden Körper geliefert.

---

[1]) Claus u. Hüetlin, Freib. Diss. 1886 u. Ber. 18, 1576; dies. Journ. [2] 38, 495—496; (Claus u. Edinger) Claus u. Ritzefeld, Ber. 18, 1885. Vergl. dagegen Goldschmidt, Wien. Mon. 1885, S. 667. Stronsky, das. 1888, S. 571; das. 1889, S. 773. Entgegnung von Claus, dies. Journ. [2] 40, 465.

[2]) Hofmann, Zur Geschichte der Pyridinbasen, Ber. 14, 1467; Andersen, Ann. Chem. 98, 358; Oechsner de Connink, Ber. 14, 701, 702; Edinger, Pyridinbasen, dies. Journ. [2] 41, 341.

Darstellung eines Monobromisochinolins.

Man erhält diesen Körper analog dem Bromchinolin[1]) durch Erhitzen des bromwasserstoffsauren Isochinolindibromids, des freien Isochinolindibromids, ebenso durch Erhitzen von salzsaurem Isochinolin und der berechneten Menge Brom[2]) im zugeschmolzenen Rohr unter Druck neben höher bromirten Produkten. Die Darstellung des bromwasserstoffsauren Isochinolindibromids wurde so vorgenommen, dass man Isochinolin in einem Ueberschuss von wässriger Bromwasserstoffsäure löst, zur Trockne verdampft und die berechnete Menge Brom zusetzt. Es bildet sich sofort ein rother Krystallbrei, der trotz sehr beschleunigten Absaugens und Trockens beständig Brom abgiebt. Die unter solchen Umständen erschwerte Analyse des Körpers musste naturgemäss zu wenig Brom ergeben.

0,4575 Grm. angewandte Substanz gaben 0,683 Grm. AgBr, entsprechend 0,2906 Grm. Br = 63,53 % Br.

	Ber. f. $C_9H_7N.HBrBr_2$:	Gefunden:
Br	64,86	63,53 %.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers ist in Folge seiner leichten Zersetzbarkeit nicht mit absoluter Genauigkeit anzugeben. Derselbe liegt zwischen 130° — 135°. Das freie Isochinolindibromid erhält man, wenn man die berechnete Menge Brom in Aether oder Chloroform löst und langsam zu der in gleichem Lösungsmittel suspendirten Base bei gewöhnlicher Temperatur zutropfen lässt. Es fällt ein gelblicher Körper aus, der ebenfalls stark Brom abgab; dem entsprechend musste auch hier die Analyse zu geringe Resultate liefern. Sein Schmelzpunkt liegt bei 82° (uncorr.).

0,2045 Grm. angewandte Substanz gaben 0,2585 Grm. AgBr, entsprechend 0,11 Grm. Br = 53,79 % Br.

	Ber. f. $C_9H_7NBr_2$:	Gefunden:
Br	55,17	53,79 %.

Sowohl das bromwasserstoffsaure Salz, wie das freie Isochinolindibromid wurden im Oelbade auf 180°—200° erhitzt. Hierbei entweicht neben Spuren von Wasserdampf haupt-

[1]) Vergl. Claus u. Welter, dies. Journ. [2] 40, 387.
[2]) Siehe La Coste, Ber. 14, 915—918.

sächlich Bromwasserstoffsäure. Der im Kolben befindliche Rückstand besteht aus einer zähen, dunkelgefärbten, krystallinischen Masse. Zur Darstellung und Reinigung des freien Bromisochinolins wurde das Reactionsgemisch mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt und hierauf das Destillat zur Trennung von unverändertem Isochinolin mit Salpetersäure versetzt, wobei nach vorsichtigem Eindampfen bis zum Auftreten von Salpetersäuregeruch zuerst das salpetersaure Bromisochinolin auskrystallisirt.

0,207 Grm. angewandte Substanz gaben 0,144 Grm. AgBr, entsprechend 0,0612 Grm. Br = 29,6 % Br.

	Ber. f. $C_9H_6BrN . H . NO_3$:	Gefunden:
Br	29,52	29,60 %.

Aus der wässrigen Lösung wird durch Ammoniak die freie Base in Form eines dicken, farblosen Oeles abgeschieden, das innerhalb weniger Stunden zu einer strahlenförmigen, krystallinischen Masse erstarrt, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether den constanten Schmelzpunkt von 40° zeigt. Erhitzt man diese Masse bis zu 280°—285°, so beginnt sie zu sieden und scheidet sich nach dem Erkalten wieder unverändert ab.

0,5395 Grm. angewandte Substanz gaben 1,0205 Grm. CO_2 = 0,2783 Grm. C und 0,144 Grm. H_2O = 0,016 Grm. H, entsprechen 51,59 % C und 2,96 % H.

0,2475 Grm. Substanz gaben 1,4 Ccm. N bei 7° und 746,5 Mm. Luftdruck = 6,74 % N.

0,4842 Grm. Substanz gaben 0,434 Grm. AgBr, entsprechend 0,18506 Grm. Br = 38,23 % Br.

	Ber. f. C_9H_6BrN:	Gefunden:
C	51,92	51,59 %
H	2,88	2,96 „
N	6,73	6,74 „
Br	38,42	38,23 „.

Platindoppelsalz des Monobromisochinolins.

Dasselbe erhält man beim Versetzen einer salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid als gelbes, krystallinisches Pulver, welches mit 2 Mol. Wasser krystallisirt.

0,1485 Grm. Substanz verloren nach achtstündigem Trocknen bei 110° 0,005 Grm. = 3,3 % H_2O, für 2 Mol. werden berechnet = 3,2 % H_2O.

0,1545 Grm. Substanz gaben 0,0365 Grm. Platin = 23,60% Pt.

	Ber. f. $(C_9H_6BrNHCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	23,76	23,62 %.

Jodmethylat.

Dasselbe wird erhalten, wenn man äquivalente Mengen Jodmethyl und Monobromisochinolin im geschlossenen Gefäss einige Stunden stehen lässt. Es ist ein gelber, krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 233°, der in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, dagegen in Chloroform und Aether unlöslich ist. Brom- und Jodbestimmung:

0,1235 Grm. Substanz ergaben 0,1495 Grm. AgBr und AgJ = 0,072 Grm. Br und J = 59,01% Br und J.

	Ber. f. $C_9H_6BrNCH_3J$:	Gefunden:
Br und J	59,03	59,01 %.

Das Chlormethylat wird erhalten durch Digeriren des Jodmethylats mit einer berechneten Menge von Chlorsilber bei gelinder Temperatur in wässriger Lösung. Dasselbe krystallisirt aus kaltem Wasser in Form von warzenförmig angeordneten Nädelchen und hat getrocknet den Schmelzp. 82°.

Aus diesem Körper wird durch Fällen mit Platinchlorid die Verbindung $(C_9H_6BrNCH_3Cl)_2PtCl_4$ dargestellt; dieselbe enthält, wie aus mehrfachen Versuchen hervorgeht, kein Krystallwasser.

0,2188 Grm. Substanz gaben 0,05 Grm. Pt = 22,85% Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,92	22,85 %.

Bromisochinolinbenzylchlorid.

Man erhält dasselbe, wenn man Bromisochinolin mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzylchlorid etwa 2 Stunden im Rohr auf 140° erhitzt. Man erhält eine krystallinische Masse, welche durch Kochen mit Thierkohle gereinigt wird. Schmelzp. 115°. Analyse:

0,5803 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0545 Grm. Wasser = 9,4% H_2O. Auf 2 Mol. im Additionsprodukt werden 9,7% H_2O berechnet.

0,5258 Grm. angewandte Substanz gaben 1,228 Grm. AgCl = 0,056404 Grm. Cl = 10,72% Cl.

	Ber. f. $C_9H_6BrNC_7H_7Cl$:	Gefunden:
Cl	10,62	10,72 %.

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so fällt ein gelber Niederschlag aus, welchem die Zusammensetzung $(C_9H_6BrNC_7H_7Cl)_2PtCl_4$ zukommt. Dieses Doppelsalz enthält kein Krystallwasser.

0,1875 Grm. Substanz gaben 0,0365 Grm. Platin = 19,46 % Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,30	19,46 %.

Oxydation des Monobromisochinolins.

Um nachzuweisen, ob im Monobromisochinolin das Bromatom im Benzol oder Pyridinkern steht, wurde zur Oxydation geschritten. Ein hierbei entstehendes Bromphtalimid oder eine Pyridindicarbonsäure hätten darauf schliessen lassen können, dass das Bromatom im Benzolkern steht. Ferner war es möglich, dass eine Brompyridindicarbonsäure oder ein Phtalimid entsteht, entsprechend den bisherigen Untersuchungen von Goldschmidt (Wien. Mon. 9, 676) und Hoogewerf und von Dorp (Ber. 4, 285). Die folgenden Untersuchungen bestätigten mit Sicherheit die Stellung des Bromatoms in der Pyridinseite. Die Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat ergab lediglich eine Brompyridindicarbonsäure. Die Reaction wurde in der Weise vollführt, dass 10 Grm. Bromisochinolin mit $1^1/_2$ Lit. Wasser unter allmählichem Zusatz einer 4 procent. Lösung von 45 Grm. Kaliumpermanganat bei einer Temperatur von 50°—60° oxydirt wurden. Die genannte Menge Permanganat war der Berechnung nach gerade hinreichend, um die 10 Grm. Bromisochinolin in Brompyridindicarbonsäure überzuführen. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde mit Essigsäure neutralisirt, etwas eingeengt und mit essigsaurem Blei versetzt, das ausgefallene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat von Schwefelblei eingedampft. Es schieden sich büschelförmig angeordnete Krystalle aus, die sich nach mehrfachem Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle als eine reine Brompyridindicarbonsäure erwiesen. Der Schmelzpunkt liegt bei 237°.

0,2505 Grm. Substanz gaben 0,3055 Grm. CO_2 = 0,086 Grm. C = 34,34 % Cl, und 0,041 Grm. H_2O = 0,0045 Grm. H_2 = 1,79 % H.

	Ber. f. $C_5H_2Br(COOH)_2N$:	Gefunden:
C	34,15	34,34 %
H	1,63	1,79 „.

Von dieser Säure wurde das Barytsalz dargestellt, das man leicht erhält, indem man die wässrige Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt.

0,2445 Grm. Substanz lieferten 0,15 Grm. $BaSO_4$ = 0,082 Grm. Ba = 36,07% Ba.

	Ber. f. $C_5H_3BrN\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Ba$:	Gefunden:
Ba	35,95	36,07 %.

Nitrirung des Monobromisochinolins.

Zu diesem Behufe wurden 10 Grm. Bromisochinolin in 50 Grm. Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) gelöst, alsdann zu der Lösung 50 Grm. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) unter fortwährendem Umschütteln und Kühlen gesetzt. Nachdem alle Schwefelsäure eingetragen ist, lässt man einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen, bis eine Probe mit Natronlauge erwärmt keinen Isochinolingeruch mehr giebt. Hierauf giesst man das Nitrirungsgemisch in viel Wasser, rührt tüchtig um und lässt alsdann stehen. Es scheidet sich in gelblichweissen Flocken ein Nitrobromisochinolin aus; das weissliche, flockige, gut ausgewaschene Produkt wurde etwas getrocknet und durch Kochen mit Alkohol und Thierkohle gereinigt. Man erhält so das Nitroprodukt in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 173° (uncorr.).

In heissem Alkohol ist es sehr leicht löslich, schwer löslich in kaltem oder stark wasserhaltigem Alkohol. In siedendem Wasser löst es sich ebenfalls nur schwer. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Die basischen Eigenschaften hat dieses Nitroprodukt noch nicht ganz verloren, denn es löst sich in concentrirten Säuren, jedoch wird es aus diesen durch Wasser wieder ausgeschieden.

Man ist ferner im Stande, ein Jodmethylat darzustellen. Das reine Nitroprodukt lässt sich sehr leicht sublimiren. Bei starkem Erhitzen sublimirt dasselbe in gelben Blättchen, bei schwachem Erhitzen in weissen Nadeln. Beide Körper zeigen den constanten Schmelzpunkt von 173°.

0,193 Grm. Substanz gaben 0,1435 Grm. AgBr, entsprechend 0,061 Grm. Br = 31,6% Br.

	Ber. f. $C_9H_5BrNO_2N$:	Gefunden:
Br	31,62	31,60 %.

Platindoppelsalz des I. Nitrobromisochinolins, $(C_9H_5BrNO_2N.HCl)_2PtCl_4$.

Dargestellt wird dieses Doppelsalz durch Zusammenbringen einer salzsauren Lösung von Nitrobromisochinolin unter Zusatz von etwas Alkohol und einer wässrigen Lösung von Platinchlorid in der Wärme. Das schwer lösliche Doppelsalz scheidet sich in Form von concentrisch zusammengelagerten Tafeln ab; dasselbe ist sehr beständig gegen Wasser, Alkohol und verdünnte Säuren und enthält kein Krystallwasser.

0,07035 Grm. Substanz gaben 0,01475 Grm. Platin = 21,37% Pt.
Berechnet = 21,47% Pt.

Jodmethylat.

Das Jodmethylat entsteht, wenn man die Base 3—4 Stunden lang mit der berechneten Menge Jodmethylat im Rohr auf 130° bis 140° erhitzt, die Ausbeute ist in diesem Falle eine sehr gute. In der Kälte entsteht dieses Additionsprodukt nicht. Der Röhreninhalt bildet eine röthliche, krystallinische Masse, welche in kaltem Wasser unlöslich ist. In heissem Wasser löst sie sich mit hellrother Farbe auf. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sich das Jodmethylat in schönen, rothgelben, gut ausgebildeten Nadeln ab. Es schmilzt bei 262°.

0,302 Grm. Substanz gaben 0,178 Grm. AgJ = 0,0973 Grm. J = 32,22% J.

	Ber. f. $C_9H_5BrNO_2N.CH_3J$:	Gefunden:
J	32,07	32,22%.

0,3175 Grm. Substanz verloren nach dreistündigem Trocknen bei 120° 0,0065 Grm. H_2O = 2,04% H_2O.

Für $C_9H_5BrNO_2N.CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$ berechnet sich = 2,2% H_2O. Gefunden = 2,04% H_2O.

Kocht man eine wässrige Lösung des Jodmethylates längere Zeit mit Chlorsilber, so geht dasselbe quantitativ in das Chlormethylat über. Dieses ist in Wasser viel leichter löslich als das Jodmethylat und krystallisirt in büschelförmigen Nadeln von gelber Farbe. Schmelzp. 183°.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz aus. Unter dem Mikroskop betrachtet,

besteht der Niederschlag aus feinen Nädelchen. Der Körper enthält kein Krystallwasser.

0,394 Grm. Substanz gaben 0,0823 Grm. Platin = 20,88 % Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	20,74	20,80 %.

Wie schon oben erwähnt, wurde durch Eingiessen des Nitrirungsgemisches in Wasser ein bei 173° schmelzender Körper erhalten. Versetzt man nun das saure Filtrat mit Ammoniak bis zur Neutralisation, so fällt in graulich weissen Flocken ein Gemisch aus, bestehend aus dem schon beschriebenen und einem zweiten Nitrokörper. Die beiden Produkte lassen sich sehr leicht von einander trennen. Man löst nämlich dieselben in concentrirter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, wobei das erste Nitroprodukt ausfällt. Auf Zusatz von Ammoniak zum Filtrat scheidet sich der zweite Nitrokörper in weissen Flocken aus, der nach dem Abfiltrirten und Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt von 158° zeigt. Er entsteht in weit geringerer Menge als der erstere. Er löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig.

Nach der Brombestimmung ist derselbe ein Mononitrobromisochinolin.

0,181 Grm. Substanz gaben 0,034 Grm. AgBr, entsprechend 0,057 Grm. Br = 31,5 % Br.

	Ber. f. $C_9H_5BrNO_2N$:	Gefunden:
Br	31,62	31,5 %.

Nitrirung unter verschiedenen Bedingungen.

Da der Theorie nach mehrere Mononitroprodukte entstehen können, so wurden den an anderen Verbindungen[1]) gemachten Erfahrungen gemäss die Versuche unter verschiedenen Umständen vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurden 5 Grm. Bromisochinolin in 10, 20, 30, 60 Grm. Salpetersäure und Schwefelsäure gelöst, während durch eine Kältemischung die Temperatur etwas unter Nullgrad gehalten und die Reactionsmasse wie früher behandelt wurde. Die Ausbeute der ausgefallenen Nitroprodukte, sowohl die des bei 173° schmelzenden, wie die des bei 158° schmelzenden, war wie vorher.

[1]) Claus u. Vis, dies. Journ. [2] 38, 389; Claus u. Küttner, Ber. 19, 2887; Claus u. Kramer, das. 18, 1245; La Coste, das. 16, 669.

Durch concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) allein lässt sich das Bromisochinolin weder in der Kälte noch in der Hitze in ein Nitrobromisochinolin überführen. Es bildet sich nur das salpetersaure Salz.

Reduction des I. Nitroproduktes.

Wenn man das Nitrobromisochinolin mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure zusammenbringt, so bildet sich das Amidobromisochinolin.

Zu diesem Zwecke wurden 3 Grm. Nitroprodukt in 15 Grm. Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung giebt man unter Erhitzen auf dem Wasserbade eine Lösung von 9 Grm. Zinnchlorür in 11 Grm. concentrirter Salzsäure und 11 Grm. Alkohol hinzu. Das Reactionsgemenge färbte sich roth, und es schied sich nach wenigen Minuten ein gleichfalls rother, krystallinischer Körper, das Zinndoppelsalz, ab. Die Masse wurde nun noch etwa $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Zinndoppelsalz von der Lösung durch Filtriren getrennt, das Filtrat etwas eingedampft, mit Natronlauge bis zur neutralen Reaction versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Das Zinndoppelsalz wurde in viel Wasser auf dem Dampfbade gelöst. Die Lösung wurde ebenfalls mit Natronlauge alkalisch gemacht, und das Ganze mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb eine bräunliche Masse zurück, welche durch Sublimation gereinigt wurde und alsdann den constanten Schmelzpunkt von 136° zeigt. Das Amidoprodukt löst sich in heissem Wasser, Aether, Chloroform, Alkohol und Eisessig. In allen Mineralsäuren löst es sich unter Salzbildung mit intensiv rother Farbe auf.

0,0582 Grm. Substanz gaben 0,103 Grm. CO_2, entsprechend 0,028 Grm. C = 48,2 % C u. 0,0185 Grm. H_2O, entsprechend 0,002 Grm. H = 3,4 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,4	48,2 %
H	3,1	3,4 „.

Platindoppelsalz des Amidobromisochinolins.

Bringt man eine heisse concentrirte Lösung des Amidoproduktes in Salzsäure mit Platinchlorid zusammen, so krystallisirt das Doppelsalz in gelben bis rothen Prismen aus.

Es löst sich schon in kaltem Wasser. Dasselbe addirt Salzsäure nicht an der Amidogruppe, sondern nur am Pyridinstickstoff.

1. 0,301 Grm. Substanz gaben 0,0687 Grm. Platin = 22,82 % Pt. Berechnet 22,69 %.

2. 0,2365 Grm. Substanz gaben 0,0535 Grm. Pt = 22,6 % Pt.

0,2475 Grm. Substanz gaben bei 5stündigem Trocknen bis 110 % 0,013 Grm. H_2O, Abnahme 5,2 % H_2O; für $(C_9H_6NH_2Br.HCl)_2PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$ berechnet sich 5,02 % H_2O.

Jodmethylat von Amidobromisochinolin.

Dieses Additionsprodukt wird dargestellt, indem man die Base mit Jodmethyl im Rohr auf 120° erhitzt. Der röthliche, krystallinische Röhreninhalt löst sich schon in kaltem Wasser ziemlich leicht auf. Beim öfteren Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Jodmethylat in rothen Nädelchen. Es schmilzt bei 243°.

0,226 Grm. Substanz gaben 0,145 Grm. AgJ, entsprechend 34,64 % J.

	Ber. f. $C_9H_5BrNH_2NCH_3J$:	Gefunden:
J	34,79	34,64 %.

Dibromisochinolin.

Unterwirft man das Amidoprodukt der Diazotirung in Gegenwart von Kupferbromür, so entsteht ein Dibromisochinolin. Die Darstellung wurde folgendermassen ausgeführt: 6 Grm. Bromamidoisochinolin wurden in 180 Grm. Wasser unter Zusatz von 6 Grm. H_2SO_4 gelöst. Der rothen Lösung wurden unter starker Abkühlung 14 Ccm. einer frischbereiteten 15 procent. Natrumnitritlösung langsam hinzugefügt. Die Reactionsmasse wurde nun in eine siedende Kupferbromürlösung langsam eingetragen, welch' letztere durch Kochen von 11 Grm. krystallisirtem Kupfersulfat und 21 Grm. Bromkalium unter Zusatz von einer genügenden Menge Kupfer und Bromwasserstoffsäure in 2 Lit. Wasser erhalten wurde. Nachdem das ganze Diazotirungsgemenge in die Kupferbromürlösung eingetragen war, wurde mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es ging alsdann ein Dibromisochinolin in weissen Flocken über. Dieser Körper ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 138°. Er ist in allen Mineralsäuren löslich.

0,323 Grm. Substanz gaben 0,423 Grm. AgBr, entsprechend 0,18 Grm. Br = 55,72 % Br.

	Ber. nach der Formel $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
Br	55,75	55,72 %.

Ueber die Verseifung der Additionsprodukte wird demnächst berichtet werden, ebenso über ein neues Diisochinolylin und dessen Derivate.

Freiburg i. Br., im November 1890.

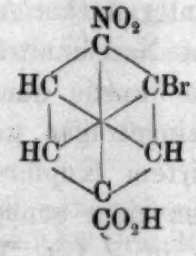
LXXXI. Zur Kenntniss der Bromnitrobenzoësäuren;

von

Ad. Claus und **W. Scheulen.**

Im Anschluss an früher mitgetheilte Untersuchungen[1]) haben wir schon vor mehreren Jahren[2]) von den bis jetzt noch unbekannten Bromnitrobenzoësäuren zwei, nämlich die (3)Brom-(4)nitrobenzoësäure und die (4)Brom-(2)nitrobenzoësäure aus den entsprechenden Anilinen mittelst Ersetzung des Amidrestes durch Carboxyl dargestellt und definirt. Im Folgenden stelle ich kurz die wesentlichen Resultate dieser Untersuchung zusammen.

I. m-Brom-p-nitrobenzoësäure:



Das zur Synthese dieser Säure nöthige:

(3)Brom-(4)nitranilin ist bisher noch nicht bekannt. Man erhält es am besten durch vorsichtiges Nitriren des m-Bromacetanilids. Allerdings entsteht dabei ausser dem gewünschten (3)Brom-(4)nitracetanilid auch noch das in

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **37**, 196; **39**, 485; **39**, 491.

[2]) Wilh. Scheulen, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888.

p-Stellung zum Brom nitrirte (3)Brom-(6)nitracetanilid; da jedoch die letztere Verbindung[1]) mit Wasserdampf flüchtig und in Chloroform sowie in Benzol leicht löslich ist, während das (4) Nitro- (3) bromacetanilid keine dieser Eigenschaften besitzt, so ist die Trennung der beiden Isomeren leicht zu erreichen. Die letzte, die (4) Nitroverbindung erhält man nach dem Reinigen auf die eine oder die andere Weise als eine in kaum gelben, fast farblosen, breiten Nadeln krystallisirende Substanz, deren Analyse folgende Resultate ergab:

	Ber. f. $C_6H_3 . Br . NO_2 . NH_2C_2H_3O$:	Gefunden:
C	37,21	37,12 %
H	2,71	2,84 „
N	10,85	11,06 „
Br	30,62	30,41 „.

Durch Entacetyliren (am besten mit Schwefelsäure) entsteht daraus das m-Brom-p-nitranilin, welches aus Alkohol in gelben, glänzenden, meist sternförmig gruppirten grossen Nadeln vom Schmelzp. 172° (uncorr.) krystallisirt, in Chloroform, Benzol und Petroläther unlöslich und auch in Wasser nur sehr wenig löslich ist. Seine Analysen lieferten folgende Zahlen:

	Ber. f. $C_6H_3 . Br . NO_2 . NH_2$:	Gefunden:
C	33,33	33,18 %
H	2,31	3,07 „
N	12,96	13,53 „
Br	36,59	36,77 „.

(m)-Brom-p-nitrobenzonitril wird in der gewöhnlichen Weise leicht und glatt über die Diazoverbindung erhalten; bildet farblose, in Masse schwach gelblich gefärbt erscheinende Nadeln vom Schmelzp. 104° (uncorr.), welche in Benzol leicht löslich sind und auch aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

	Ber. f. $C_6H_3 . Br . NO_2 . CN$:	Gefunden:
C	37,16	37,07 %
H	1,32	1,45 „
N	12,39	12,47 „
Br	34,94	34,78 „.

Zur Ueberführung dieses Nitriles in die Bromnitrobenzoësäure eignet sich am besten das Verseifen mit Schwefel-

[1]) Sie bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 139° und liefert durch Abspalten des Acetylrestes das bekannte (6) Nitro- (3) bromanilin vom Schmelzp. 151°.

säure. Halbstündiges Kochen mit einem Gemisch von gleichen Raumtheilen Wasser und Schwefelsäurehydrat genügt, um die vollständige Umsetzung zu bewirken. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die

(3) Brom-(4) nitrobenzoësäure: $C_6H_3.\overset{3}{Br}.\overset{4}{NO_2}.\overset{1}{COOH}$, in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 197° (uncorr.). Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc.

	Ber. f. $C_7H_4BrNO_4$:	Gefunden:
C	34,20	34,20 %
H	1,63	1,76 „
N	5,71	6,12 „
Br	32,24	32,15 „.

Das Natriumsalz: $C_6H_3.\overset{3}{Br}.\overset{4}{NO_2}.\overset{1}{CO_2}Na$, ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Eindunsten der Lösungen in gelblich gefärbten, aus Aggregaten von warzenartigen Formen gebildeten Krusten, die kein Krystallwasser enthalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	8,58	8,61 %.

Das Kaliumsalz: $C_6H_3.\overset{3}{Br}.\overset{4}{NO_2}.\overset{1}{CO_2}K + 2H_2O$, gleichfalls in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, bleibt beim Eindunsten seiner Lösungen als krystallinische Kruste zurück; verliert sein Wasser beim Trocknen gegen 110°—120°.

	Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O$	11,3	12,2 %.

Das Baryumsalz: $(C_6H_3.\overset{3}{Br}.\overset{4}{NO_2}.\overset{1}{CO_2})_2.Ba + {}^1/_2H_2O$, ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der genügend concentrirten Lösung in hellgelblichen, büschelförmigen Gruppen von dünnen Nadeln, die nach dem Entfernen aus der Mutterlauge zu ganz charakteristischen, äpfelschnitzähnlichen Formen zusammentrocknen. Ihr Wasser verlieren sie beim Erwärmen auf 120°—130°.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	1,42	1,60 %
Ba	21,92	21,80 „.

Das Bleisalz: $(C_6H_3.\overset{3}{Br}.\overset{4}{NO_2}.\overset{1}{CO_2})_2.Pb + H_2O$, ist in

Wasser schwer löslich und wurde durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes mit Bleiacetat dargestellt.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	2,54	3,01 %
Pb	29,62	29,77 „ .

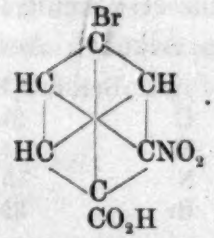
Das Silbersalz: $C_6H_3.\overset{3}{Br}.\overset{4}{NO_2}.\overset{1}{CO_2}Ag$, aus der Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat gefällt, ist im frischgefällten Zustand ein weisser, schwerer Niederschlag, welcher sich, namentlich solange er feucht ist, bald dunkel färbt.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	30,68	30,98 % .

Das Kupfersalz: $(C_6H_3.Br.NO_2.CO_2)_2.Cu$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen, hellgrünen Prismen, welche Krystallwasser nicht zu enthalten scheinen. Wenigstens werden dieselben in ihrer Farbe (das Grün wird nur etwas dunkler) auch beim Erhitzen auf 150° nicht verändert. Die nicht erhitzten Krystalle liessen bei der Analyse finden:

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	11,43	11,20 % .

II. p-Brom-o-nitrobenzoësäure:



Das zur Gewinnung dieser Säure nöthige p-Brom-o-nitranilin wurde nach der gewöhnlichen Methode durch Nitriren des p-Bromacetanilids und Verseifen des dabei erhaltenen Nitroproduktes (am besten mit verdünnter Schwefelsäure) dargestellt. — Die Diazotirung des reinen, in goldgelben Nadeln (Schmelzp. 112°) krystallisirten p-Brom-o-nitranilins und die Umsetzung des dabei erhaltenen Diazochlorids mit Kupfercyanür gelingt leicht und bietet nichts Bemerkenswerthes.

Das p-Brom-o-nitrobenzonitril: $C_6H_3.\overset{4}{Br}.\overset{2}{NO_2}.\overset{1}{CN}$, wird am besten durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und bildet dann feine, kaum gelblich gefärbte Nädelchen, die

in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser leichter, in Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht löslich sind. Es schmilzt bei 99° (uncorr.) und sublimirt unzersetzt ebenfalls zu Nadeln.

	Ber. f. $C_7H_3BrN_2O_2$:	Gefunden:
C	37,1	37,2 %
H	1,32	1,36 „
N	12,39	12,69 „
Br	34,94	35,02 „.

Die Verseifung des Nitrils zu Bromnitrobenzoësäure und Ammoniak geht ausserordentlich leicht sowohl mittelst Kali, wie mittelst Schwefelsäure vor sich. In beiden Fällen ist halbstündiges Kochen zur Beendigung der Zersetzung genügend, und man erhält schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser die

p-Brom-o-nitrobenzoësäure: $C_6H_3.\overset{4}{Br}.\overset{2}{NO_2}.\overset{1}{COOH}$, vollkommen rein in grossen, glänzenden, farblosen, durchsichtigen, säulenförmigen Nadeln, deren Schmelzpunkt 163° (uncorr.) ist. Die Krystalle, welche denen der o-Nitrobenzoësäure täuschend ähnlich sehen und auch, wie diese, leicht einen gelblichen Farbenton annehmen, sind in kaltem Wasser nur äusserst wenig löslich, lösen sich aber in heissem Wasser, wie in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht.

	Ber. f. $C_7H_4BrNO_4$:	Gefunden:
C	34,14	33,99 %
H	1,63	1,92 „
N	5,71	6,06 „
Br	32,24	32,32 „.

Die Salze dieser (4) Brom- (2) nitrobenzoësäure zeichnen sich vor den Salzen ihrer vorherbeschriebenen (3) Brom- (4) nitroisomeren durch grössere Krystallisirfähigkeit vortheilhaft aus.

Das Natriumsalz: $C_6H_3.\overset{4}{Br}.\overset{2}{NO_2}.\overset{1}{CO_2Na}$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in grossen, glänzenden, durchsichtigen, säulenförmigen Nadeln, die, einzeln gesehen, farblos sind, in der Regel aber zu dichten, büschelförmigen Gruppen vereinigt sind und dann in diesen Aggregaten von gelber Farbe erscheinen. — Sie enthalten kein Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	8,57	8,32 %.

Das Kaliumsalz: $C_6H_3.\overset{4}{Br}.\overset{2}{NO_2}.\overset{1}{CO_2}K$, ist gleichfalls leicht löslich, krystallisirt aber weniger schön, als das Natriumsalz, nur in kleinen, durchsichtigen, glänzenden Nädelchen, die aber auch in dichter Aneinanderlagerung nicht gelb, sondern farblos, oder vielmehr rein weiss erscheinen. Auch dieses Salz krystallisirt wasserfrei.

	Berechnet:	Gefunden:
K	13,78	13,87 %.

Das Ammoniumsalz gleicht vollkommen der Natriumverbindung.

Das Calciumsalz: $(C_6H_3.\overset{4}{Br}.\overset{2}{NO_2}.\overset{1}{CO_2})_2.Ca + 2H_2O$, krystallisirt in farblosen, glänzenden, durchsichtigen Nadeln, die sich beim Erkalten der heissen, nicht zu verdünnten Lösung in Wasser ausscheiden. Sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,81	6,84 %
Ca	7,57	7,49 „.

Das Baryumsalz: $(C_6H_3.\overset{4}{Br}.\overset{2}{NO_2}.\overset{1}{CO_2})_2.Ba$, krystallisirt wasserfrei in farblosen, durchsichtigen Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und sich beim Erkalten der heissen, genügend concentrirten Lösung schön ausgebildet ausscheiden.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	21,92	21,68 %.

Das Bleisalz: $(C_6H_3.\overset{4}{Br}.\overset{2}{NO_2}.\overset{1}{CO_2})_2Pb + H_2O$, krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, die regelmässig zu perlmutterglänzenden, fächerartigen Gruppen zusammengelagert sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	2,5	2,6 %
Pb	29,62	29,88 „.

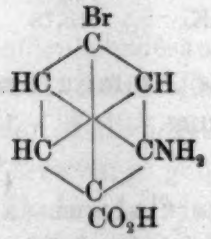
Das Kupfersalz: $(C_6H_3.\overset{4}{Br}.\overset{2}{NO_2}.\overset{1}{CO_2})_2Cu + 7H_2O$, krystallisirt aus Wasser in dunkelgrünblauen, undeutlichen Krystallaggregaten.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	18,7	19,5 %
Cu	11,43	11,53 „.

Das Silbersalz: $C_6H_3 . \overset{4}{Br} . \overset{2}{NO_2} . \overset{1}{CO_2}Ag$, wird am besten durch doppelte Umsetzung aus nicht zu verdünnten Lösungen dargestellt. Es fällt als vollkommen weisser, schwerer Niederschlag, der in Wasser nur sehr wenig löslich ist und im trocknen Zustand lichtbeständig erscheint.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	30,68	30,88 %.

p-Brom-o-amidobenzoësäure:



Da die p-Brom-o-nitrobenzoësäure in Salzsäure nur sehr wenig löslich ist, so haben wir die Reduction derselben in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Zinnchlorür ausgeführt. Nachdem das Reactionsgemisch etwa eine Stunde zum Kochen erhitzt ist, verdünnt man mit Wasser, fällt heiss mit Schwefelwasserstoff und filtrirt. Aus dem heissen Filtrat fällt dann beim Erkalten der grösste Theil der Bromamidobenzoësäure aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether.

Die p-Brom-o-amidobenzoësäure:

$$C_6H_3 . \overset{4}{Br} . \overset{2}{NH_2} . \overset{1}{CO_2}H,$$

krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in langen, farblosen, lichtbrechenden Nadeln, die bei 222° (uncorr.) schmelzen. Sie ist, wie in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

	Ber. f. $C_7H_6BrNO_2$:	Gefunden:
C	39,11	38,99 %
H	2,79	2,89 „
N	6,51	6,98 „
Br	36,74	36,51 „.

Das Baryumsalz: $(C_6H_3 . Br . NH_2 . CO_2)_2 . Ba + H_2O$, krystallisirt in prachtvoll glänzenden, farblosen, flachen Nadeln, die sich beim Erkalten der heissen Salzlösung ausscheiden.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	3,08	3,14 %
Ba	24,21	24,43 „.

Das Calciumsalz: $(C_6H_3 . \overset{4}{Br} . \overset{2}{NH_2} . \overset{1}{CO_2})_2Ca + {}^1/_2H_2O$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in metallisch glänzenden, flachen, breiten Nadeln oder Blättchen, die sich zu drüsenartigen Gruppen zusammenlagern.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	1,88	2,16 %
Ca	8,54	8,61 „.

Das Silbersalz: $C_6H_3.\overset{4}{Br}.\overset{2}{NH_2}.\overset{1}{CO_2}Ag$, fällt als eine in Wasser kaum lösliche Ausscheidung in weissen Flocken aus.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	33,54	33,3 %.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

7. Zur Kenntniss der Stickstoffwasserstoffsäure;

von

Th. Curtius und R. Radenhausen.

Es ist uns gelungen, die Stickstoffwasserstoffsäure N_3H in reinem Zustande darzustellen. Leider ist es in Folge der höchst explosiven Eigenschaften der Substanz unmöglich, einer ausführlichen Untersuchung der physikalischen Eigenschaften dieses merkwürdigen Körpers näher zu treten. Hauptsächlich, um vor der Darstellung der wasserfreien Säure zu warnen, theilen wir unsere Beobachtungen heute schon mit. Dieselben genügen, um die Existenz der Verbindung in wasserfreiem Zustande nachzuweisen und den Körper zu charakterisiren.

Azoimid (Stickstoffwasserstoffsäure) N_3H ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei $+37^0$ unzersetzt siedet. Es ist mit Wasser und Alkohol mischbar und besitzt den unerträglichen Geruch, wie er früher von der wässrigen Lösung der Säure beschrieben worden ist[1]), in erhöhtem Maasse. Azoimid explodirt durch Berühren mit einem heissen Körper, unter Umständen aber schon bei Zimmertemperatur ohne jede Veranlassung mit beispielloser Heftigkeit unter glänzend blauer Lichterscheinung. Aus Untersuchungen über das electrische Leitungsvermögen der Substanz, welche Herr Prof. Ostwald so liebenswürdig war vorzunehmen, geht hervor, dass die Säure etwas stärker als Eisessig ist. Man gewinnt die Substanz durch Fractioniren der wässrigen Säure, indem man die ersten Antheile stets gesondert auffängt und selbige von neuem fractionirt.

---

[1]) Ber. 23, 3023.

So erhielten wir durch viermaliges Fractioniren eine Säure, welche unter 45° überging und, wie durch $^1/_{10}$ normale Kalilauge und Phenolphtaleïn als Indicator in 2 Versuchen ermittelt wurde, 91% N_3H enthielt. Ein Hydrat der Stickstoffwasserstoffsäure, etwa von der Zusammensetzung: $(N_3H)_2$, H_2O enthielte 82,7%, ein solches von der Formel N_3H, H_2O nur 70,5% an freier Säure. Von dem Vorhandensein eines derartigen Hydrates ist also hier nicht die Rede. Die Verunreinigung durch Wasser kann durch Chlorcalcium völlig entfernt werden. Man gewinnt alsdann den Körper ausgestattet mit den oben angegebenen Eigenschaften.

Leider explodirte die Substanz auch beim Einführen in die Barometerleere bei gewöhnlicher Temperatur. Die Explosion von 0,05 Grm. Substanz genügte dabei, um den Apparat zu Staub zu zerschmettern und das Quecksilber in äusserst feiner Vertheilung bis an die entferntesten Stellen des sehr grossen Zimmers zu verbreiten. Etwa 0,7 Grm. Azoimid, welche ohne jede Veranlassung beim Herausnehmen des die Flüssigkeit enthaltenden Röhrchens aus der Kältemischung explodirten, zerstörten durch den entwickelten Luftdruck alle Glasgefässe, welche sich in der Nähe befanden.[1])

Es ist demnach dringend abzurathen, weitere Versuche mit der reinen Säure anzustellen. Der Aufforderung des Herrn Mendelejeff,[2]) die Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Derivate einer ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen, werden wir aber dennoch in weitgehendster Weise nachkommen, da sich mit der wässrigen Lösung der Substanz und ihren Salzen sehr wohl arbeiten lässt, und bitten, uns die Bearbeitung dieses Körpers auch weiterhin überlassen zu wollen.

Die von Mendelejeff gestellte Prognose, dass sich Stickstoffammonium N_4H_4 nach Art des cyansauren Ammoniums umlagern werde, hat sich, wie wir heute schon mittheilen können, nicht bestätigt. Stickstoffammonium bildet einen in glänzenden, grossen Prismen krystallisirenden Körper, welcher seine Eigenschaften weder durch Kochen mit Wasser noch durch Sublimiren ändert. Die nicht hygroskopischen Krystalle verflüchtigen sich langsam schon bei Zimmertemperatur, indem sie zunächst trübe werden und nach einigen Tagen völlig verschwinden. Aber auch der letzte Rest von ihnen entwickelt beim Uebergiessen mit Mineralsäuren unveränderte Stickstoffwasserstoffsäure.

---

[1]) Leider ist Hr. Radenhausen bei dieser Explosion nicht unerheblich verletzt worden. Curtius.

[2]) Ber. 23, 3472.

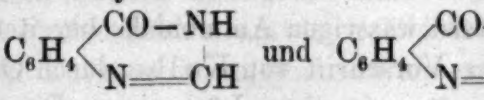
Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

III. Ueber Formyl- und Oxalyl-Derivate des Orthoamidobenzamids;

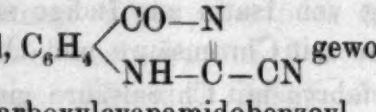
von

Emil Knape.

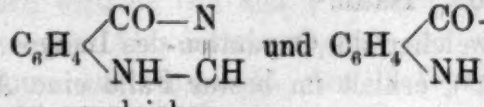
Vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, aus Formyl- und Oxalylderivaten des o-Amidobenzamids, die Anhydride



darzustellen und dieselben mit den von Griess[1]) aus Bicyanamidobenzoyl,



gewonnenen Carbimidamidobenzoyl und Carboxylcyanamidobenzoyl, welchen er die Formeln



beilegt, zu vergleichen.

Für die Formylderivate ist dieser Versuch gelungen. Die Eigenschaft der Oxalsäure und ihrer Abkömmlinge, mit o-Amidobenzamid in verschiedenen Verhältnissen in Reaction zu treten, sowie geringe Ausbeuten der entstehenden Verbindungen[2]) erschwerten dagegen eine Isolirung und Untersuchung der Oxalylderivate. Erfolge in der Bearbeitung derselben sind nur bei Versuchen in grösserem Maassstabe zu erwarten, woran indessen bis jetzt die schwere Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials hinderte.

In Bezug auf die Formylderivate muss noch besonders hervorgehoben werden, dass ihre Entstehung nicht so glatt verläuft, als bei den Acetyl- und Benzoylderivaten[3]) beobachtet wurde.

Die von Weddige[4]) für die Chinazolinderivate vorge-

[1]) Ber. 18, 2410.
[2]) Vergl. Schiff, Ber. 17, 401.
[3]) Dies. Journ. [2] 36, 155. [4]) Das. 36, 141.

schlagene Benennungsweise ist in dieser Abhandlung in Anwendung gekommen.

Sämmtliche Verbrennungsanalysen der beschriebenen Körper wurden wegen Schwerverbrennlichkeit im Bayonnetrohr ausgeführt.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

I. Isatin.

Das erforderliche o-Amidobenzamid wurde aus der Kolbe'schen Isatosäure mittelst wässrigen Ammoniaks bereitet. Isatosäure wurde nach der Vorschrift von Kolbe durch Oxydation von Isatin mit Chromsäure in einer Lösung von Eisessig dargestellt. Für die Gewinnung von Isatin aus Indigo sind zwei Methoden bekannt: Oxydation mit Chromsäure und Oxydation mit Salpetersäure. Das Verfahren mit Chromsäure giebt Ausbeuten von 18%—20% Isatin.[1])

Sommaruga, welcher die Oxydation des Indigos mit Salpetersäure beschreibt[2]), erhielt im besten Falle eine Ausbeute von 25% Isatin.

Das von mir benutzte Isatin wurde nach beiden Methoden gewonnen. Ich halte es nicht für unangebracht, die dabei gemachten Beobachtungen mitzutheilen.

Der Vortheil der Chromsäureoxydation ist wesentlich der, dass das Isatin sogleich in annähernd reinem Zustande erhalten wird und direct weiter zu Isatosäure verarbeitet werden kann. So dargestellt, hat es eine schwärzlich-rothbraune Farbe.

Die Oxydation mit Salpetersäure ergiebt erheblich unreineres Isatin, aber in besserer Ausbeute. Nach der Reinigung hat dieses Isatin eine hellrothe Farbe.

Folgendes Verfahren, welches sich an die Mittheilungen von Sommaruga anlehnt, wurde bei der Verarbeitung von ca. 3 Kilo Indigo erprobt und lieferte Ausbeuten von 30% bis 35% nach Hofmann'scher Vorschrift gereinigten Isatins.

---

[1]) Ann. Chem. **190**, 369.

[2]) Ber. **17**, 976.

Je 100 Grm. besten, raffinirten Indigos werden in einer Reibschale allmählich mit 200 Grm. siedenden Wassers zu einem dünnen Brei fein zerrieben und mit weiteren 50 Grm. siedenden Wassers in einen Kolben von 3—4 Lit. Inhalt gespült. Man kocht kurz auf und fügt zu diesem Flüssigkeitsquantum von nicht mehr als 250 Grm. Wasser in kleinen Portionen 85 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 hinzu. Nach jedesmaligem Zusatze schüttelt man um, lässt die Reaction ruhig vorübergehen und erwärmt dann gelinde. Ist die ganze Menge der Salpetersäure eingetragen, was einen Zeitraum von ca. 20 Minuten beansprucht, so lässt man noch 2 Minuten kochen und giebt dann 2 Lit. siedendes Wasser zu dem Kolbeninhalte, um das gebildete Isatin aus dem harzigkörnigen Rückstande vollkommen zu extrahiren. Die Flüssigkeit wird sodann siedend filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich anfangs öliges, aber nach einiger Zeit erstarrendes Isatin aus. Die Ausbeute des Rohproduktes beträgt 45%—50%. Durch Lösen in Alkali und fractionirtes Ausfällen mit Salzsäure wird es von den Verunreinigungen befreit.

Bei dem Oxydationsvorgange ist zu vermeiden, dass zu viel Säure auf einmal in den Kolben fliesst. In grösserer Menge zugefügte Säure oder eine zu starke Erhitzung verursachen öfter ein Ueberschäumen. Ist ein solches Ueberschäumen eingetreten, so ist dies ein Zeichen, dass die Reaction zu heftig geworden ist. Man erhält dann mehr harzige und ölige Produkte anstatt Isatin, und erstere schützen theilweise durch Umhüllung den noch unveränderten Indigo vor weiterer Oxydation.

Ein fernerer Zusatz von Säure scheint in diesem Falle keine Bildung von Isatin zu veranlassen, sondern vermehrt nur die Menge der schmierigen Produkte. Ein gutes Anrühren des Indigo, eine allmähliche Zugabe der Säure und die Vermeidung des Ueberschäumens sind die Bedingungen für eine gute Ausbeute. Die Mutterlauge von dem abgeschiedenen Isatin verwendet man rationell zum Extrahiren einer neu oxydirten Menge Indigo. Bei vorsichtigem Eindampfen der letzten Mutterlauge erhält man noch erhebliche Theile reineren Isatins. Dampft man zu heftig über freiem Feuer ein, dann bilden sich unter plötzlichem Aufsieden Nitrosalicylsäuren.

II. o-Amidobenzoësäure.

Die zur Darstellung der Griess'schen Cyanderivate erforderliche o-Amidobenzoësäure oder Anthranilsäure wurde durch Reduction der o-Nitrobenzoësäure gewonnen. Die Reduction geschah in alkoholischer Lösung mit granulirtem Zinn und der erforderlichen Menge gewöhnlicher Salzsäure in folgenden Mengen:

25 Grm. o-Nitrobenzoësäure,
50 Grm. Zinn,
20 Grm. absoluter Alkohol.

Man schüttelt diese Substanzen erst gut durch einander und fügt dann die Salzsäure auf einmal hinzu. Nach raschem, abermaligem Umschütteln färbt sich die Masse weiss und wird steif. Nach kurzer Zeit erfolgt unter bedeutender Wärmeentwicklung und Wiederverflüssigung die Reaction, welche von einer starken Entwicklung von Salzsäuredämpfen begleitet ist. Innerhalb einer Minute ist die Reaction beendet. Die klare, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit wird von dem unverändert gebliebenen Zinn abgegossen, mit Wasser stark verdünnt, und über freiem Feuer daraus die überschüssige Salzsäure verjagt. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit, welche noch Salzsäure enthält, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Dieses geschieht am zweckmässigsten in stark verdünnter, kalter Lösung. Man filtrirt darauf vom ausgeschiedenen Schwefelzinn ab. Letzteres wird einige Male mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser decantirt; das Filtrat wird durch Abdampfen soweit eingeengt, dass sich beim Erkalten das salzsaure Salz der Anthranilsäure vollständig abscheidet. Dieses Salz krystallisirt in feinen, weissen, verfilzten Nädelchen. Letztere trennt man von der noch salzsäurehaltigen Mutterlauge durch Filtration. Um die freie Anthranilsäure zu erhalten, löst man ihr salzsaures Salz in wenig Wasser und fügt zu dieser kalten Lösung allmählich nicht zu starkes, wässriges Ammoniak. Wird das Salz in trockenem Zustande oder mit nur ganz wenig Wasser angerührt, mit starkem Ammoniakwasser versetzt, so bildet sich unter beträchtlicher Erwärmung Anilin, manchmal in einer die Ausbeute sehr herabsetzenden Menge. Aus der vom überschüssigen Ammoniak befreiten Lösung

kann man die Anthranilsäure entweder mit Essigsäure ausfällen oder mit Aether extrahiren. Die Ausbeute beläuft sich bei normalem Verlaufe der Reduction auf 47%—50% reiner, aus Wasser umkrystallisirter Anthranilsäure.

Ameisensäure und o-Amidobenzamid.

Die Produkte der Einwirkung von Ameisensäure auf o-Amidobenzamid sind verschieden je nach der Menge der angewandten Ameisensäure. Zu den folgenden Versuchen diente eine Säure von 95%. 1 Mol. o-Amidobenzamid und $1^1/_2$ Mol. Ameisensäure liefern ein bei 123° schmelzendes Formylderivat. Lässt man 1 Mol. Säure auf 1 Mol. o-Amidobenzamid einwirken, so resultirt hauptsächlich ein bei 135° schmelzendes Formylderivat; ein neben dem letzteren auftretender Körper, welcher bei 107°—108° schmilzt, konnte wegen seiner geringen Menge nicht analytisch untersucht werden. Er entsteht, wie es scheint, nur unter gewissen, nicht auffindbaren Bedingungen.

Formylorthoamidobenzamid,

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NH.COH\end{cases}.$$

Diese Verbindung wurde bereits von Weddige beschrieben[1]), jedoch nicht analysirt. Um dieselbe darzustellen, bringt man zu 1 Mol. des trocknen o-Amidobenzamids $1^1/_2$ Mol. Ameisensäure von 95%. Beim Umrühren der beiden Körper tritt Verflüssigung ein. Hierbei ist eine geringe Wärmeentwicklung zu beobachten. Aus der rothbraunen Flüssigkeit von etwas dicklicher Consistenz entwickeln sich Gasbläschen. Nach einiger Zeit erstarrt die Masse zu einem festen Kuchen von meist gelblicher bis bräunlicher Farbe. Die unveränderte Ameisensäure verjagt man auf dem Wasserbade, wobei die Masse wieder flüssig wird. Die letzten Spuren der Säure sind nach ungefähr zwei bis drei Stunden entfernt; die Masse ist inzwischen wieder erhärtet. Sie wird aus heissem, absolutem Alkohol, worin sie leicht löslich ist, umkrystallisirt; hierbei ist zu langes und heftiges Kochen zu vermeiden, weil sich die Substanz sonst verändert. Aus der heiss filtrirten, alkoholi-

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 125.

schen Lösung scheidet sich die Verbindung nach einiger Zeit in farblosen, stark glänzenden, rhomboëdrischen Krystallen ab, welche manchmal eine bemerkenswerthe Grösse erreichen. Zuweilen erhält man die Verbindung aus Alkohol auch in nadelförmigen Krystallen. Das Formylorthoamidobenzamid schmilzt bei 123° und entwickelt, wenn man weiter erhitzt, bei 170° Gasblasen. Bei noch gesteigerter Temperatur setzen sich in dem Schmelzröhrchen feine, seideglänzende Härchen fest, welche bei 210° wieder flüssig werden. In Alkohol, Wasser und Aether löst sich das Formylderivat leicht auf, besonders beim Erwärmen. In Aceton ist es in der Kälte sehr leicht löslich, noch mehr in der Wärme. Benzol und Chloroform lösen es erst in der Siedehitze; siedendes Ligroïn und siedender Petroläther nehmen nur ganz unbedeutende Mengen der Verbindung auf. Verdünntes, wässriges Ammoniak sowie Alkalien lösen die Verbindung in der Kälte schnell auf, Salzsäure nur beim Erwärmen oder in concentrirtem Zustande. Kocht man das Formylorthoamidobenzamid längere Zeit mit Wasser oder mit verdünnten Alkalien, so geht es in sein unten beschriebenes Anhydrid über. Versetzt man die kalte, salzsaure Lösung des Formylderivates mit Platinchloridlösung, so scheidet sich sofort in perlmutterglänzenden Blättchen das Platindoppelsalz aus.

0,2230 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4761 Grm. CO_2 und 0,1031 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_8H_8N_2O_2$;	Gefunden:
C	58,49	58,35 %
H	4,88	5,18 „.

$$\delta\text{-Oxychinazolin, } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-NH\\ \quad\;\; | \\ N=CH\end{matrix}\right.,$$

oder Anhydroformylorthoamidobenzamid.

Wie schon oben berichtet wurde, wird das Anhydrid des Formylorthoamidobenzamids erhalten, wenn man die letztere Verbindung mit Wasser oder Alkalien längere Zeit kocht. Die Abspaltung von Wasser erfolgt auch in siedendem Alkohol. Die Anhydrisirung grösserer Mengen nimmt man am zweckmässigsten vor, indem man das Formylderivat zwei bis drei

Stunden im Oelbade auf 170°—180° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hat die Wasserdampfentwicklung aufgehört. In den oberen, kühleren Theilen des Gefässes haben sich geringe Mengen des Anhydrids in Gestalt schöner, zarter und glänzender Nadeln abgesetzt, welche manchmal die Länge von 2 Cm. erreichen. Schon im Oelbade ist die Masse allmählich zu einem festen Kuchen feiner, verfilzter Nadeln erstarrt. Um die Chinazolinverbindung zu reinigen, löst man das Rohprodukt in heissem Alkohol oder Wasser und kocht dann mehrere Stunden mit Kohle. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich die Base in schneeweissen, langen, feinen Nädelchen oder Härchen aus. Aus verdünnten wässrigen Lösungen erhält man die Verbindung zuweilen in schneeballähnlich-radial zusammengesetzten Massen.

1. 0,3004 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,7257 Grm. CO_2 und 0,1210 Grm. H_2O.

2. 0,1649 Grm. Substanz gaben 27,8 Ccm. N bei 741 Mm. Druck und 16°.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O$:	Gefunden: 1.	2.
C	66,18	65,89 %	—
H	3,50	4,47 „	—
N	19,18	—	19,15 %.

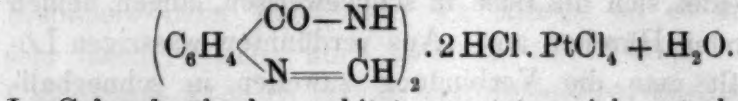
In den gewöhnlichen chemischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn und Petroläther, löst sich das Anhydrid leicht. Von Aether wird es nur in der Siedehitze aufgenommen. Am leichtesten ist es in Alkohol und in Wasser, besonders beim Erwärmen, löslich. Alle seine Lösungen, hauptsächlich die wässrige, zeigen mit zunehmender Verdünnung eine stärkere blaue Fluorescenz. Säuren lösen es besonders leicht; Ammoniak scheidet es aus diesen Lösungen nicht wieder aus. In Alkalien ist es ebenfalls löslich; der Versuch, eine Alkaliverbindung zu isoliren, misslang. Beim Verdunsten einer concentrirten Lösung des Anhydrids in verdünnter Natronlauge hinterblieben Nadeln, die sich durch ihren stärkeren Glanz und grössere Dicke vom Anhydrid unterschieden. Es scheint eine Natriumverbindung zu existiren; beim Umkrystallisiren zersetzt sich dieselbe jedoch wieder.

Trennt man das Anhydrid durch Absaugen von der Mutterlauge, so bildet es nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier

eine asbestähnlich verfilzte, schneeweisse Masse. An diesem charakteristischen Aussehen ist es leicht zu erkennen. Schmelzpunkt 211°—212°.

Platindoppelsalz.

Versetzt man die concentrirte Lösung des Anhydrids in kalter Salzsäure mit Platinchloridlösung, so fällt sofort ein schwerer, orangerother, mikrokrystallinischer Niederschlag aus, der sich in Alkohol in geringer Menge löst. Von Wasser wird er etwas leichter aufgenommen. Nach der Analyse ist er das Platinsalz des Anhydrids von folgender Zusammensetzung:

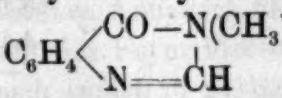


Im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzt es sich erst oberhalb 250°.

1,0963 Grm. Substanz verloren im Thermostat bei 115°—120° 0,0281 Grm. H_2O u. lieferten nach dem Glühen im Tiegel 0,2974 Grm. Pt.

	Ber. f. obige Formel:	Gefunden:
Pt	27,84	27,84 %
H_2O	2,51	2,47 „.

γ-Methyl-δ-Oxychinazolin,



Löst man δ-Oxychinazolin in der berechneten Menge kalter, methylalkoholischer Kalilauge und lässt man zu dieser Lösung die berechnete Menge Jodmethyl fliessen, so setzen sich schon in der Kälte, innerhalb weniger Stunden, weisse, lange, feine Nadeln der Methylverbindung ab. Durch Absaugen trennt man sie von der Flüssigkeit und wäscht mit etwas reinem Methylalkohol nach. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder Ligroïn erhält man das Produkt in langen, atlasglänzenden Nadeln, welche glatt bei 71° schmelzen.

1. 0,1697 Grm. der im Vacuum über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben 0,4116 Grm CO_2 und 0,0950 Grm. H_2O.
2. 0,1727 Grm. gaben 0,4245 Grm. CO_2 und 0,0889 Grm. H_2O.
3. 0,2038 Grm. gaben 30,6 Ccm. N bei 763 Mm. Druck und 16°.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	67,45	66,96	67,04 %	—
H	5,00	5,92	5,71 „	—
N	17,54	—	—	17,78 %.

Das Methylderivat löst sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht; Ligroïn und Petroläther scheiden es aus diesen Lösungen amorph ab. Bei langsamer Krystallisation aus Chloroform werden zuweilen kreuzförmige, an den Enden büschelförmig verzweigte, kleine Kryställchen erhalten.

Aus der wässrigen Lösung der Base scheidet sich auf Zusatz von Platinchloridlösung das Platindoppelsalz derselben in glänzenden, dendritischen Nadeln von ziegelrother Farbe aus. Die Formel des Salzes ist:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}CO-N(CH_3)\\ N=CH\end{matrix}\right)_2, 2HCl.PtCl_4.$$

0,2348 Grm. des bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben 0,0628 Grm. Pt.

	Ber. f. obige Formel:	Gefunden:
Pt	26,69	26,74 %.

Formyldiorthoamidobenzamid, $C_{15}H_{16}N_4O_3$.

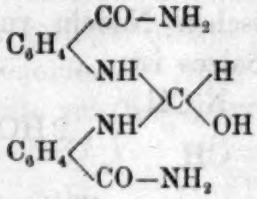
Wenn man o-Amidobenzamid mit der molekular berechneten Menge 95 procent. Ameisensäure versetzt und im übrigen ebenso verfährt, wie bei dem Formylorthoamidobenzamid, erhält man eine Verbindung, welche bei 135° schmilzt.

Das auf dem Wasserbade von noch überschüssig vorhandener Ameisensäure befreite Rohprodukt wird aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet es sich aus den Lösungen in dünnen, fast quadratischen, rhombischen Blättchen oder Täfelchen aus. Wenn man diese behufs Reingewinnung mit Thierkohle behandelt, ist es rathsam, nicht zu heftig zu kochen, weil die Verbindung sonst Zersetzung erleidet.

1. 0,4595 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 1,0167 Grm. CO_2 und 0,2255 Grm. H_2O.
2. 0,3279 Grm. gaben 0,7219 Grm. CO_2 und 0,1684 Grm. H_2O.
3. 0,2745 Grm. gaben 44,7 Ccm. N bei 19° und 756 Mm.
4. 0,2225 Grm. gaben 37,4 Ccm. N bei 22° und 748 Mm.
5. 0,3509 Grm. gaben 58,2 Ccm. N bei 19° und 754 Mm.
6. 0,3011 Grm. gaben 58,6 Ccm. N bei 22° und 752,5 Mm.

	Berechnet für	Gefunden:					
	$C_{15}H_{16}N_4O_3$:	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	59,96	60,04	60,14 %	—	—	—	—
H	5,34	5,70	5,45 „	—	—	—	—
N	18,71	—	—	18,65	18,78	18,76	18,61 %.

Nach der aus diesen Analysen sich ergebenden Molekularformel $C_{15}H_{16}N_4O_3$ kann die Verbindung als ein Additionsprodukt von 1 Mol. Orthoamidobenzamid und 1 Mol. Formylorthoamidobenzamid, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NH_2\end{cases} \cdot C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCOH\end{cases}$ oder als ein Formyldiorthoamidobenzamid,



aufgefasst werden.

In letzterem Falle kann die Verbindung dadurch entstehen, dass sich 2 Mol. o-Amidobenzamid unter Austritt von 2 Mol. Wasser mit 1 Mol. der für den Moment der Reaction existirenden Orthoameisensäure vereinigen.

Ausser in Alkohol und Wasser ist das Formylderivat auch in Aether, Benzol und Aceton leicht löslich; in kaltem Chloroform löst es sich nur schwer, in erwärmtem leichter. Von Ligroïn wird es nur in der Siedehitze, von Petroläther dagegen gar nicht aufgenommen. Anhaltendes Kochen mit Wasser, Alkohol oder verdünnten Alkalien verwandelt es in δ-Oxychinazolin. Verdünnte Salzsäure löst es sehr leicht; versetzt man diese Lösung mit Platinchloridlösung, so erhält man ein Platindoppelsalz in langen, dünnen, glänzenden Nädelchen, von gelbrother Farbe. Dieses Salz löst sich in Alkohol in geringer Menge; die alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, spaltet die Verbindung Wasser ab. Es wurde daher der Versuch angestellt, ein Anhydrid zu gewinnen. Eine grössere Menge der reinen Verbindung wurde im Oelbade so lange auf 150° erhitzt, bis keine Entwicklung von Wasserdämpfen mehr beobachtet werden konnte. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem Krystallkuchen langer und dicker prismatischer Nadeln, welche allmählich zwischen 170° und 180° schmelzen. Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit beim Umkrystallisiren und Umwandlung in δ-Oxychinazolin konnten diese Krystalle nicht analysenrein gewonnen werden. Aus der Mutterlauge des so gebildeten

δ-Oxychinazolins gewinnt man o-Amidobenzamid unverändert wieder.

Um weitere Anhaltepunkte für die Constitution des Formyldiorthoamidobenzamids zu gewinnen, wurde versucht, ein Methylderivat zu erhalten. Erhitzt man 1 Mol. der Verbindung im zugeschmolzenen Rohr mit 1 Mol. Kali (in methylalkoholischer Lösung) mehrere Stunden auf 100°, so erstarrt beim Erkalten der Rohrinhalt theilweise zu feinen, strahlig aggregirten Nadeln in dunkelbrauner, etwas fluorescirender Flüssigkeit. Die feste Masse wurde abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Der feste Rohrinhalt löst sich in erwärmtem Chloroform sehr leicht, schwerer in Benzol, in Petroläther gar nicht. Um die Krystallmasse von dem gebildeten Jodkalium und etwa noch vorhandenem Aetzalkali zu trennen, wurde in gelinder Wärme in Chloroform gelöst und von dem unlöslichen, aus den Kaliumverbindungen bestehenden Rückstande abfiltrirt. Zur Entfärbung wurde die Chloroformlösung mehrere Stunden mit Thierkohle gekocht. Aus der abfiltrirten Lösung setzen sich nach kurzer Zeit feine, spitze Nädelchen ab, deren Schmelzpunkt scharf bei 71° liegt.

0,2403 Grm. der im Vacuum über H_2SO_4 getrockneten Substanz lieferten 0,5963 Grm. CO_2 und 0,1177 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_9H_8N_2O$:	Gefunden:
C	67,45	67,67 %
H	5,01	5,41 „.

Die Krystallform, der Schmelzpunkt und die Analyse des vorliegenden Körpers beweisen seine Identität mit γ-Methyl-δ-Oxychinazolin, $C_6H_4\begin{cases}CO—N(CH_3)\\ N=\!=CH\end{cases}$.

Der Rückstand des eingedampften, flüssigen Rohrinhalts wurde ebenfalls in Chloroform gelöst, und die erhaltene Lösung filtrirt, sowie mit Thierkohle behandelt. Aus der heiss von der Kohle abfiltrirten Flüssigkeit schieden sich zuerst noch geringe Mengen der in den feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung aus. Letztere wurden abfiltrirt; sie schmilzt bei 71°, kennzeichnet sich also als γ-Methyl-δ-Oxychinazolin. Aus der Mutterlauge krystallisirten nach einiger Zeit Blättchen aus, welche bei 109° schmelzen. Der Schmelzpunkt, das perlmutterglänzende Aussehen der Blättchen, sowie die Analyse

des daraus dargestellten Platinsalzes erweisen zur Genüge die Identität des Körpers mit Orthoamidobenzamid.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung der perlmutterglänzenden Blättchen setzen sich nach einiger Zeit rothgelbe, rhombische Prismen ab, welche das Platindoppelsalz des Orthoamidobenzamids bilden. Seine Formel ist

$$(C_6H_4 . CONH_2 . NH_2)_2 . 2HCl . PtCl_4.$$

0,3524 Grm. der im Exsiccator über H_2SO_4 getrockneten Substanz lieferten 0,1006 Grm. Pt.

	Ber. f. obige Formel:	Gefunden:
Pt	28,51	28,51 %.

Die Methylirung des Formyldiorthoamidobenzamids kann nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$(C_6H_4 . CONH_2 . NH)_2 . CH . OH + JCH_3 + KOH = KJ + 2H_2O$$

$$+ C_6H_4 . CONH_2 . NH_2 + C_6H_4 \begin{cases} CO-N(CH_3) \\ \| \\ N=CH \end{cases} .$$

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, giebt das Formyldiorthoamidobenzamid dieselben Abkömmlinge wie das Formylorthoamidobenzamid.

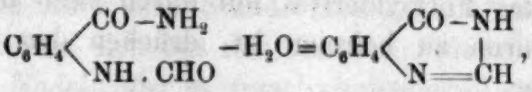
Vergleich des δ-Oxychinazolins mit dem Carbimidamidobenzoyl.

Um ganz sicher zu sein, dass das Carbimidamidobenzoyl von Griess mit dem δ-Oxychinazolin identisch ist, wurde der Griess'sche Körper auf dem von ihm angegebenen Wege dargestellt. Aus einer heissen, wässrigen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Carbimidamidobenzoyl in feinen Nädelchen aus, deren Eigenschaften vollkommen mit denen der Chinazolinbase übereinstimmen. Während Griess als Schmelzpunkt des Carbimids 214° angiebt, fand ich denselben bei 211°—212°. Beide Verbindungen sind als vollkommen identisch anzusprechen.

Wie schon in der Einleitung mitgetheilt, legt Griess dem Carbimidamidobenzoyl folgende Constitution bei:

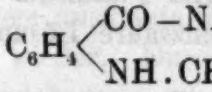
$$C_6H_4 \begin{cases} CO-N \\ \| \\ NH-CH \end{cases} .$$

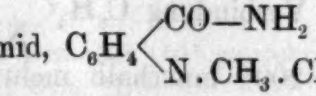
Als Anhydrid des Formylorthoamidobenzamids entsteht δ-Oxychinazolin nach folgender Gleichung:



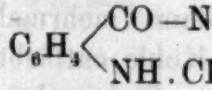
vorausgesetzt, dass seine Bildung in analoger Weise, wie bei den schon bekannten Acetyl- und Benzoylderivaten vor sich geht. Um jedoch den Ort der Bindung des die beiden Constitutionsformeln differenzirenden Imidwasserstoffatoms in dem Chinazolinring sicher zu bestimmen, wurde versucht, auf demselben Wege, wie dies Weddige für sein Acetylderivat gethan hat, die möglichen isomeren Methylderivate zu gewinnen und zu vergleichen.

Einerseits war also beabsichtigt, das γ-Methyl-δ-Oxychinazolin aus dem Formylamidobenzmethylamid,



zu gewinnen, andererseits sollte aus dem Formylmethylamidobenzamid,  , das α-Methyl-δ-Oxychinazolin dargestellt und mit dem auf zwei verschiedenen Wegen bereits gewonnenen γ-Methyl-δ-Oxychinazolin verglichen werden.

Formylamidobenzmethylamid,



Das zur Darstellung dieser Verbindung erforderliche Orthoamidobenzmethylamid wurde nach den Angaben von Weddige[1]) gewonnen. Mit der äquimolekularen Menge Ameisensäure versetzt, verflüssigt es sich unter gelinder Wärmeentwicklung. Auf dem Wasserbade wird zunächst die überschüssige Ameisensäure verdampft. Es bleibt ein braunes Oel zurück, welches erst nach mehrtägigem Stehen zu feinen Nadeln erstarrt. Zur Reinigung krystallisirt man dieselben aus Benzol um und erhält nach einiger Zeit aus der

[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 150.

heiss filtrirten Lösung strahlig zu Warzen vereinigte Nädelchen. Diese schmelzen bei 111°—112°. Geringe Verunreinigungen, von denen das Formylderivat nur durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren zu befreien ist, drücken den Schmelzpunkt sehr herunter.

1. 0,2342 Grm. im Exsiccator über H_2SO_4 getrockneter Substanz lieferten 0,5238 Grm. CO_2 und 0,1257 Grm. H_2O.
2. 0,1374 Grm. lieferten 18,8 Ccm. N bei 752 Mm. Druck und 20°.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	60,64	60,99 %	—
H	5,65	5,96 „	—
N	15,73	—	15,5 %.

In erwärmtem Aether und Benzol ist die Verbindung sehr leicht löslich; in Wasser und Alkohol zerfliesst sie fast; in Ligroïn ist sie unlöslich. Ein Platinsalz zu gewinnen, gelang nicht; versetzt man eine salzsaure Lösung mit Platinchloridlösung, so erfolgt Reduction.

Die Anhydrisirung der Verbindung $C_6H_4\begin{cases}CO-NH.CH_3\\NH.CHO\end{cases}$ erfolgt zwischen 190° und 200° innerhalb mehrerer Stunden und wurde im Oelbade ausgeführt. Die im Oelbade geschmolzene und auch flüssig bleibende Masse wurde so lange erhitzt, als sich noch Wasserdämpfe entwickelten. Beim Erkalten erstarrt sie dann zu einem festen Kuchen, welcher an seiner Oberfläche einige gut entwickelte lange Nadeln erkennen lässt. Das Anhydroprodukt wurde sodann mehrmals aus Ligroïn umkrystallisirt und darin mit Kohle entfärbt. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Stehen kreuzförmig verzweigte, büschelartige Nadeln aus, deren Aussehen sie als γ-Methyl-δ-Oxychinazolin kennzeichnet. Der Schmelzpunkt, welcher bei 71° liegt, beweist vollends die Identität beider auf verschiedenen Wegen erhaltenen Körper.

Ammoniumbase.

Da weder von Weddige noch von Körner eine Ammoniumverbindung einer Chinazolinbase dargestellt worden war, schien es nicht uninteressant, einen Versuch in dieser Richtung anzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde die Methylverbindung in Methylalkohol gelöst, mit der berechneten Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Beim Erkalten schieden sich aus der braunen Flüssigkeit im Rohre lange, flache Nadeln ab; in verschwindender Menge waren daneben auch silberglänzende, kleine Blättchen zu erkennen, welche aber weiter keine Berücksichtigung fanden. Der feste Rohrinhalt wurde absogen, mit wenig Methylalkohol ausgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Nach Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse wurde das Produkt in heissem Wasser gelöst, und die Lösung filtrirt. Hierbei blieb eine geringe Menge eines rothen Pulvers ungelöst zurück. Aus dem Filtrate schieden sich dann zuerst lange, etwas verflachte, glänzende Nädelchen aus, welche abfiltrirt wurden. Nach längerem Stehen der Mutterlauge zeigten sich, vermengt mit in geringer Menge auskrystallisirten Nadeln, die schon erwähnten Blättchen wieder. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wurden die Nadeln rein erhalten. Sie erwiesen sich als jodhaltig.

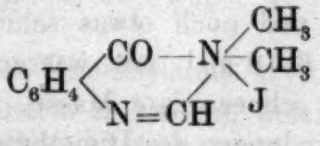
1. 0,4133 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,6393 Grm. CO_2 und 0,1432 Grm. H_2O.

2. 0,3478 Grm. lieferten 0,5171 Grm. CO_2 und 0,1274 Grm. H_2O.

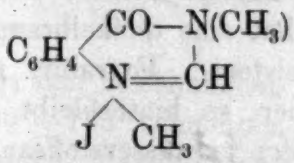
3. 0,5226 Grm. wurden in 50 Ccm. H_2O gelöst; 20 Ccm. dieser Lösung entsprachen 21,82 Ccm. $^1/_{32}$ norm. Silberlösung, d. h. 86,504 Milli-Grm. Jod.

	Für die Molekularformel $C_{10}H_{11}N_2OJ$ ber. sich:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	39,73	42,1	40,54 %	—
H	3,61	3,8	4,06 „	—
J	42,00	—	—	41,39 %.

Die Constitution der entstandenen Jodmethylverbindung bleibt unentschieden; sie kann durch eine der beiden Formeln



oder



ausgedrückt werden.

Das Chlorplatindoppelsalz der gewonnenen Verbindung entsteht, wenn man zunächst das Jodammonsalz mit frisch gefälltem Chlorsilber in das entsprechende Chlorid verwandelt

und letzteres aus der vom Jodsilber abfiltrirten Lösung mit Platinchlorid fällt. Das Platinsalz ist ein orangegelbes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, welches in Alkohol und Aether unlöslich ist.

0,3635 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0938 Grm. Pt.

	Ber. f. $(C_9H_8N_2O.CH_3Cl)_2.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	25,70	25,82 %.

Mit frisch gefälltem Silberoxyd gelang es, aus der Jodverbindung die freie Hydroxyammonverbindung zu erhalten. Dieselbe scheidet sich aus Wasser, worin sie sehr leicht löslich ist, beim Verdunsten in feinen, seideglänzenden Härchen ab.

Darstellung von Methylorthoamidobenzamid.

Die Darstellung von Methylorthoamidobenzamid zwecks Gewinnung des Formylmethylorthoamidobenzamids wurde nach den Angaben von Weddige[1]) vorgenommen. Dieser berichtet über schlechte Ausbeuten des gewünschten Körpers, wenn man die Methylirung in äthylalkoholischer Lösung ausführt. Es lag nahe, als Lösungsmittel Methylalkohol zu verwenden, um so eventuell eine bessere Ausbeute zu erzielen. Es wurden zu mehreren, nach Art des Lösungsmittels und der Reactionstemperatur modificirten Versuchen zusammen 45 Grm. Orthoamidobenzamid verarbeitet.

Orthoamidobenzamid wurde in Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt war beim Erkalten theilweise zu Nadeln erstarrt. Der gesammte Inhalt wurde auf dem Wasserbade in einer Schale bis nahe zur Syrupconsistenz eingedampft und dann sich selbst überlassen. Die Masse erstarrt nach einiger Zeit radial krystallinisch. Sie hat eine dunkelbraune Farbe und noch etwas schmierige Consistenz. Extrahirt man sie 6—8 mal mit wasserfreiem Aether, so hinterbleibt eine fast schneeweisse Masse, welche aus den jodwasserstoffsauren Verbindungen des Dimethylamidobenzamids, des Monomethylamidobenzamids und des unverändert gebliebenen Orthoamidobenzamids besteht. Unter ge-

[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 153.

lindem Erwärmen löst man nun dieses Gemenge in möglichst wenig Wasser und versetzt die nöthigenfalls von Verunreinigungen abfiltrirte Lösung mit concentrirtem wässrigem Ammoniak. Es fallen die freien Basen als käsig-körniger Niederschlag aus. Dieser wird abgesogen und durch einmaliges Decantiren mit kaltem Wasser vollkommen frei von Jodammonium erhalten. Die Basen trennt man durch Lösen in Wasser von 70°—80°. Dimethylamid und das unveränderte Amid gehen in die Lösung über, neben geringen Mengen des Monomethylamids. Letzteres bleibt bei vorsichtigem Lösen in der Hauptsache zurück; der Perlmutterglanz der Blättchen und der Schmelzpunkt, welcher bei 160° liegt, identificiren dasselbe mit der von Weddige[1]) beschriebenen Verbindung.

Aus der filtrirten, heissen, wässrigen Lösung scheiden sich beim Erkalten seideglänzende, feine, weiche Nädelchen aus, welche die Dimethylverbindung bilden. Aus der Mutterlauge der letzteren setzt sich nach längerem Stehen in ebenso geringer Menge als die Monomethylverbindung entstanden war, das unveränderte Amid ab.

Dimethylamidobenzamid, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\N(CH_3)_2\end{cases}$, bildet sich äusserst leicht beim Zusammenbringen von Jodmethyl und Orthoamidobenzamid sowohl in der Kälte als auch im Wasserbade bei 60°—70° oder bei 100°. Die Gewinnung aus dem Rohprodukt der Methylirung ist schon oben mitgetheilt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Kohle ist es analysenrein zu erhalten.

0,3186 Grm. der im Vacuum über H_2SO_4 getrockneten Substanz lieferten 0,7682 Grm. CO_2 und 0,2253 Grm. H_2O.

	Ber. f. $C_9H_{12}N_2O$:	Gefunden:
C	65,80	65,75 %
H	7,33	7,87 „.

Das Dimethylamid krystallisirt aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln in Nadeln, welche bei 139°—140° schmelzen. In Säuren ist es leicht löslich. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure giebt mit Platinchloridlösung das in lanzettähnlichen Nadeln krystallisirende Platindoppelsalz:

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 153.

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right)_2 . 2HCl . PtCl_4.$$

0,2270 Grm. Substanz gaben 0,0597 Grm. Pt.

	Ber. für obige Formel:	Gefunden:
Pt	26,4	26,4 % .

Formylmethylamidobenzamid,

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\N.(CH_3).CHO\end{matrix}$$

Die Formylverbindung des Monomethylamidobenzamids entsteht, abweichend von den anderen schon beschriebenen Formylderivaten, nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Die berechneten Mengen Monomethylamid und Ameisensäure wurden daher im Rohr 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Reactionsprodukt erstarrte beim Erkalten zu blättrigen Krystallen. Von 2,57 Grm. Monomethylamid betrug die Ausbeute an Rohprodukt 2,2 Grm. Letzteres wurde sodann in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Nach einiger Zeit schieden sich aus der filtrirten, alkoholischen Lösung federartig verzweigte, flache Nadeln aus, welche in dem Lösungsmittel wie ein Baum in die Höhe gewachsen zu sein schienen.

0,1562 Grm. der im Vacuum über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben 0,3425 Grm. CO_2 und 0,0940 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
C	60,67	59,80 %
H	5,61	6,60 „ .

Erhitzt man die Verbindung im Schmelzröhrchen, so erweicht sie bei ungefähr 100° und schmilzt bei 113°; erhitzt man weiter, so spaltet sich bei etwa 130° Wasser ab, indem theilweise Wiederverfestigung zu feinen Nädelchen eintritt.

Zur Bildung einer Verbindung von der Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\text{———}N\\N(CH_3)\text{—}CH\end{matrix}$$

wurde das Formylmethylamid längere Zeit im Oelbade auf Temperaturen zwischen 150° und 160° gehalten. Beim Erkalten erhält man ein gelblich gefärbtes, dickes Oel, welches eine schöne, gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Es ist nach einigen Tagen zu kleinen bei 123°—124° schmelzenden Nädelchen erstarrt.

Wegen Mangel an Material konnte die Verbindung nicht analysirt werden.

Aus der Identität der beiden Methylderivate, welche einerseits aus dem δ-Oxychinazolin, andererseits aus dem Formylorthoamidobenzmethylamid erhalten wurden und welchen daher die Formel $C_6H_4\begin{cases}CO—N(CH_3)\\ N=\!=CH\end{cases}$ zukommt, ergiebt sich die Constitution des δ-Oxychinazolins und dementsprechend auch diejenige des Griess'schen Carbimidamidobenzoyls als

$$C_6H_4\begin{cases}CO—NH\\ N=\!=CH\end{cases}.$$

Oxalsäureester und Orthoamidobenzamid.

Wie schon am Anfange dieser Abhandlung berichtet, ist die Einwirkung von Oxalylverbindungen auf Orthoamidobenzamid eine mannigfaltige. Die Produkte sind theils wegen gleicher Löslichkeitsverhältnisse, theils wegen ihrer Veränderlichkeit in der Hitze nicht isolirbar. Es wurden Versuche angestellt mit Oxalsäure, Oxalsäuremethyl- und Oxalsäureäthylester.

Werden die letztgenannten Körper mit Orthoamidobenzamid zur Reaction gebracht, so bilden sich, wegen Antheilnahme an derselben, sowohl von Seiten der Carboxylgruppen, als auch der Amidogruppen, eine Reihe von Umsetzungsprodukten, deren Trennung mir nicht gelang.

Beim Zusammenbringen von Oxalestern mit dem Amid in der Kälte entstehen Additionsprodukte, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Produkte aus Alkyloxalaten und Orthoamidobenzamid.

1. Durch Einwirkung von Oxalsäureäthylester auf Orthoamidobenzamid entsteht unter gewissen nicht aufgeklärten Bedingungen die Verbindung

$$C_6H_4\begin{cases}CO—NH_2\\ NH.CO.COOC_2H_5\end{cases}.$$

Dieselbe wurde bei mehreren Versuchen nur einmal und auch

dann nur in geringer Menge erhalten. Werden die molekular berechneten Mengen Amidobenzamid und Oxaläther im Oelbade bei allmählich bis zu 170° gesteigerter Temperatur zusammen geschmolzen, so entwickeln sich Alkoholdämpfe. Unterbricht man das Erhitzen, so scheiden sich aus der alkoholischen Lösung des Produktes amorphe, faserige Niederschläge aus, welche aus einem Gemische mehrerer Körper bestehen. Wegen gleicher Löslichkeitsverhältnisse dieser letzteren gelang ihre Trennung nicht.

Bei einer der so angestellten fractionirten Krystallisationen aus Alkohol wurden kleine, prismatische Krystalle erhalten. Sie wurden mechanisch von den mit ausgeschiedenen faserigen Massen getrennt und durch Abspülen mit Alkohol rein erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 158° und 159°, und nach den mit ihnen vorgenommenen Analysen wurden sie als Aethyloxalylorthoamidobenzamid, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NH\,.\,CO\,.\,COOC_2H_5,\end{cases}$ erkannt.

1. 0,3833 Grm. Substanz (im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet) gaben 0,7868 Grm. CO_2 und 0,1804 Grm. H_2O.
2. 0,3408 Grm. lieferten 35,6 Ccm. N bei 15,8° und 759 Mm. Druck

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C	55,90	55,95 %	—
H	5,09	5,48 „	—
N	11,89	—	11,83 %.

Es gelang ferner, noch einen anderen in gut ausgebildeten Nadeln krystallisirenden Körper aus einer Mutterlauge des Oxalsäureäthylester-Reactionsproduktes zu isoliren. Derselbe schmilzt bei 140°—141°.

1. 0,2203 Grm. Substanz lieferten 0,4680 Grm. CO_2 u. 0,1082 Grm. H_2O.
2. 0,3362 Grm. gaben 0,7140 Grm. CO_2 u. 0,1622 Grm. H_2O.
3. 0,2628 Grm. lieferten 28,25 Ccm. N bei 170° u. 755,6 Mm. Druck.

	Es berechnet sich hieraus: 1.	2.	3.
C	57,93	57,92 %	—
H	5,45	5,33 „	—
N	—	—	12,3 %.

Die erhaltenen Werthe ergeben die Molekularformel $C_{55}H_{58}NO_2$.

Die geringen Mengen genügten nicht, um den Körper genauer zu untersuchen.

2. Analoge Versuche wurden mit Oxalsäuremethylester angestellt.

Ein inniges Gemenge gleicher Moleküle Orthoamidobenzamid und Oxalsäuremethylester wurden im Oelbade allmählich erhitzt. Bei 95° schmilzt die Masse. Steigert man die Temperatur, so entwickeln sich bei 110° Dämpfe von Methylalkohol, ohne dass man in der geschmolzenen Masse Gasbläschen aufsteigen sieht. Lässt man die Temperatur eine Stunde lang bei 120° stehen, so erstarrt die Masse beim Erkalten. Sie zeigt nur undeutlich krystallinische Structur und wurde in Alkohol bei gelinder Wärme, um eventuell Abspaltung von Alkohol oder Wasser zu vermeiden, gelöst und die Lösung filtrirt. Aus dem Filtrate scheiden sich kleine, weisse, feine Fäserchen aus, die bei 175°—178° schmelzen und hygroskopisch sind. Im Exsiccator zum Trocknen aufbewahrt, geben sie zunächst das hygroskopisch gebundene Wasser ab; bei längerem Verweilen im Exsiccator entstehen unter Anhydrisirung weisse, amorphe Massen, welche ein Gemenge mehrerer Körper zu sein scheinen. Es gelang nicht ein einheitliches Produkt zu isoliren.

Mehrere mit dem bei 177°—178° schmelzenden Körper vorgenommene Analysen ergaben keine mit der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NH.COCOOCH_3\end{cases}$$

oder dem Anhydride $C_6H_4\begin{cases}CO—NH\\N=\!=C.COOCH_3\end{cases}$ übereinstimmende Werthe.

Additionsprodukte von Alkyloxalaten und Orthoamidobenzamid.

Bei den Versuchen, Oxalylderivate des Orthoamidobenzamids darzustellen, wurde die Beobachtung gemacht, dass Orthoamidobenzamid mit Oxalsäureestern Additionsprodukte bildet.

Ob diese Bildung sich auf andere Säureester ausdehnt, ist bis jetzt noch nicht weiter untersucht worden; bei dem Malonsäureäthylester wurde sie jedoch nicht beobachtet.

1. Kocht man Orthoamidobenzamid mit Oxalsäureäthylester in beliebigen Mengenverhältnissen in Alkohol oder giesst man kalte, alkoholische Lösungen der beiden Substanzen zusammen, so scheiden sich nach einiger Zeit, in stark concentrirter Lösung sofort, lange, zum Theil dicke, zum Theil flache Prismen aus, die zwischen 87° und 90° schmelzen. Sie lösen sich in kaltem Alkohol, Wasser, Aether und Aceton sehr leicht; in Chloroform lösen sie sich beim Erwärmen; von Ligroin und Petroläther werden sie nicht aufgenommen. Aus verdünnten, alkoholischen Lösungen scheiden sich sehr gut ausgebildete, dicke, tafelförmige Krystalle aus, deren Flächen stark glänzen, jedoch nach einiger Zeit etwas verwittern.

Erhitzt man die Verbindung längere Zeit in gepulvertem Zustande im Thermostaten bei 80°, so verdampft Oxalsäureäthylester; erhitzt man bei höherer Temperatur, so bleibt Orthoamidobenzamid unverändert zurück, während der Ester sich verflüchtigt.

Dasselbe Verhalten zeigt die Verbindung beim Aufbewahren im Vacuum über Schwefelsäure. Es ist aus diesem Grunde nicht möglich gewesen, die Substanz in vollkommen analysenreiner Form darzustellen.

1. 0,2630 Grm. durch Abpressen zwischen Fliesspapier getrockneter Substanz gaben 0,5454 Grm. CO_2 und 0,1556 Grm. H_2O.
2. 0,4117 Grm. gaben 48,2 Ccm. N bei 757 Mm. und 15,8°.
3. 0,1719 Grm. gaben 21,7 Ccm. N bei 746,5 Mm. und 20,5°.
4. 0,3114 Grm. gaben 38,8 Ccm. N bei 749 Mm. und 19,7°.

Für die Formel: $\left(C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NH_2\end{matrix}\right)_2 . \begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$ berechnen sich:

C	57,38 %
H	6,23 „
N	13,40 „.

Gefunden wurden:

	1.	2.	3.	4.
C	56,55 %	—	—	—
H	6,57 „	—	—	—
N	—	13,99	14,14	14,06 %.

Die analoge Methylverbindung konnte in reinem Zustande analysirt werden; die erhaltenen Werthe beweisen die Richtigkeit der Annahme, dass hier eine Addition von Alkyloxalat und Orthoamidobenzamid vorliegt.

Versetzt man eine kalte, concentrirte Lösung der Aethyloxalatverbindung in Wasser vorsichtig mit verdünnter Salzsäure, oder kocht man die wässrige Lösung ganz gelinde ohne Zusatz von Säure, so scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit kleine Tröpfchen von Oxalsäureäthylester ab, welcher am Geruche sehr leicht zu erkennen ist. Aus der salzsauren, bis zum Verschwinden des Estergeruches gekochten Lösung scheiden sich beim Erkalten lange, harte und dicke Nadeln aus, welche bei 213° schmelzen und sich als das salzsaure Salz des Orthoamidobenzamids erwiesen.

Eine Probe von Orthoamidobenzamid wurde zum sicheren Nachweise der Identität in Salzsäure gelöst und lieferte dieselben Krystalle von demselben Schmelzpunkte.

2. Mischt man concentrirte, alkoholische Lösungen von Orthoamidobenzamid und Oxalsäuremethylester, so scheiden sich nach kurzer Zeit feine, kurze Nädelchen der Doppelverbindung aus. Sie schmilzt allmählich zwischen 80° und 90° und löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln auf. Behandelt man die Verbindung in der Wärme mit nicht zu viel verdünnter Salzsäure, so löst sie sich klar auf; nach kurzer Zeit setzt sich, wenn die Lösung concentrirt ist, ein weisses, krystallinisches Pulver ab, welches bei 213° schmilzt und somit aus salzsaurem Orthoamidobenzamid besteht.

Das Methyladditionsprodukt ist an der Luft und beim Erhitzen weit beständiger als die analoge Aethylverbindung. Sie kann daher im Vacuum getrocknet und ohne Veränderung aufbewahrt werden.

1. 0,3815 Grm. Substanz lieferten 0,7717 Grm. CO_2 u. 0,1939 Grm. H_2O.
2. 0,3803 Grm. gaben bei 758 Mm. u. 15° 46,3 Ccm. N.

	Ber. f. $\left(C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NH_2\end{matrix}\right)_2 . \begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$:	Gefunden: 1.	2.
C	55,38	55,16 %	—
H	5,71	5,64 „	—
N	14,35	—	14,22 %.

Leipzig, November 1890.

Beiträge zur Kenntniss der Alizarinsulfosäuren und der Ueberführung der Anthrachinon-α- und β-Disulfosäure in Flavo- und Anthrapurpurin;

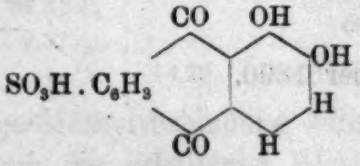
von

Robert E. Schmidt.

Vor mehreren Jahren mit Untersuchungen über den Verlauf der oxydirenden Natronschmelze der Anthrachinon- α- und β-disulfosäure zu Flavo- resp. Anthrapurpurin beschäftigt, habe ich auch die bei dieser Operation als Zwischenprodukte auftretenden, von Gräbe und Liebermann[1]) zuerst als „Oxyanthrachinonsulfosäure", später von v. Perger[2]) genauer beschriebenen Körper einem nähern Studium unterworfen. Schon die intensiv blaue Lösung dieser Sulfosäuren in Alkali liess es zweifelhaft erscheinen, dass dieselben Monooxyanthrachinonsulfosäuren seien, wie ja übrigens auch die Analysen von v. Perger weit besser auf die Formel einer Dioxysulfosäure stimmen.

Damit angestellte Färbeversuche bestätigten diese Ansicht; beide Sufosäuren färben gebeizte Wolle sehr kräftig an, Thonerdebeize lebhaft bordeaux, Chrombeize violett. In der Nuance ist wenig Unterschied gegenüber beiden Isomeren, wohl aber ist derselbe bedeutend zwischen der gewöhnlichen durch gelindes Sulfiren von Alizarin erhaltenen Sulfosäure, welche als Alizarin-Wollfarbstoff sich im Handel befindet und mit Thonerde vorgebeizte Wolle gelbroth färbt.

Ein weiteres Argument für die Auffassung dieser Sulfosäuren als Alizarinsulfosäuren wurde in ihrer Ueberführung in zwei isomere Alizarinblaumonosulfosäuren gefunden. Da sie bei der Natronschmelze glatt in Flavo-, resp. Anthrapurpurin übergehen, kommt ihnen die Constitution:



zu.

[1]) Ann. Chem. **160**, 139.

[2]) Dies. Journ. [2] **8**, 159.

In Folge dessen war zu erwarten, dass sie sich ähnlich wie das Alizarin nitriren, und dass die entstandenen Nitroderivate in bekannter Weise durch die Skraup'sche Synthese in Alizarinblausulfosäuren überzuführen wären. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt und sind die diesbezüglichen Verfahren patentrechtlich geschützt.[1]) In den Patentbeschreibungen sind die in Betracht kommenden Körper auch näher charakterisirt. Hier mag nur hervorgehoben werden, dass die beiden leicht löslichen Nitrosulfosäuren ähnlich wie das β-Nitroalizarin (Alizarinorange) in Alkalilauge schwer lösliche Natronsalze bilden und die damit erzielten Färbungen in der Mitte zwischen Alizarinorange und gewöhnlicher Alizarinsulfosäure stehen. Die Amidosulfosäuren sind in Wasser sehr schwer löslich und färben, im Gegensatz zu β-Amidoalizarin[2]), gebeizte Wolle sehr kräftig an, offenbar weil die saure Sulfogruppe den das Nichtfärbevermögen bedingenden basischen Charakter der Amidogruppe aufhebt. Die beiden so erhaltenen Alizarinblausulfosäuren endlich sind in Wasser ebenfalls kaum löslich und drucken, im Gegensatz zu Alizarinblau, Baumwolle ohne Beihilfe von Alkalibisulfit.

Ein directer Beweis endlich, dass die oben erwähnten Zwischenprodukte wirkliche Alizarinsulfosäuren sind, liegt in ihrer Darstellung aus Alizarin selbst. Ein anderes, eventuell bequemeres Darstellungsverfahren dieser Sulfosäuren war auch aus technischen Gründen wünschenswerth, da es bei der oxydirenden Natronschmelze von anthrachinon- α- resp. β-disulfonsaurem Natron schwer ist, die Operation so zu leiten, dass die Reaction bei den betreffenden Zwischenprodukten, diesen Alizarinsulfosäuren stehen bleibt. Entweder hat sich schon zu viel Flavo-, resp. Anthrapurpurin gebildet, oder die Schmelze enthält noch unveränderte Anthrachinondisulfosäure, sodass

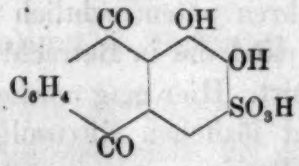
---

[1]) D. R. P. No. 50164 vom 21. October 1888 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. und dessen Zusatzpatent No. 50708 vom 11. November 1888.

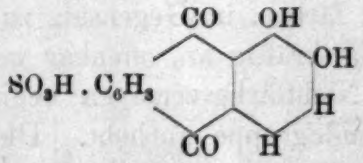
[2]) Das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebrachte „Alizarinmarron" ist kein β-Amidoalizarin, wie man aus der Angabe von Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl. 2, 645, schliessen könnte.

man meist über 30% der intermediären Alizarinsulfosäuren nicht hinauskommt.

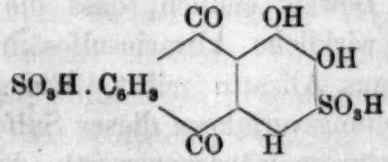
Gestützt nun auf die Beobachtung, dass sich in der gewöhnlichen, durch gelindes Sulfiren von Alizarin erhaltenen Monosulfosäure von der Constitution:



die Sulfogruppe durch Hydrolyse leicht, bei den oben charakterisirten isomeren, bei der Natronschmelze der Anthrachinon-α- und β-Sulfosäure entstehenden Sulfosäuren von der Constution:



sich die Sulfogruppe hingegen auf diese Weise nicht oder nur sehr schwer abspalten lässt, konnte man erwarten, dass eine Alizarindisulfosäure von der Constitution:



bei der Hydrolyse nur die im hydroxylirten Kern enthaltene Sulfogruppe abspalten und möglicherweise eine mit einer der aus der α- resp. β-Anthrachinonsulfosäure erhaltenen identische Alizarinsulfosäure liefern würde.

Auch hier hat der Versuch die Erwartungen vollkommen bestätigt und sind die bezüglichen Verfahren in zwei Patentanmeldungen[1]) der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld niedergelegt.

Bei Einwirkung von 5—10 Molekülen Schwefelsäureanhydrid in Form einer mässig starken rauchenden Schwefelsäure von z. B. 25%—30% Anhydridgehalt auf Alizarin oder

[1]) Patentanmeldungen F 4757 und F 4882 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., eingereicht den 7. Mai 1890, ausgelegt den 1. December 1890.

die gewöhnliche Alizarinsulfosäure erhält man leicht ein Gemisch zweier isomeren Alizarindisulfosäuren, welches Gemisch ich kurz als Alizarindisulfosäure bezeichne. Gleichzeitig wirkt die Schwefelsäure esterbildend ein, wie überhaupt sämmtliche Alizarinfarbstoffe eine grosse Neigung besitzen, mit Mineralsäuren Ester zu bilden.

Der in diesem Falle gebildete Schwefelsäureester der Alizarindisulfosäure giebt sich leicht zu erkennen, wenn man eine Probe des Sulfirungsgemisches in Eiswasser giesst und sofort mit Natronlauge übersättigt. Man erhält so eine wenig intensive, missfarbige Lösung, welche ihre Farbe auch beim Kochen nicht ändert, da die Ester in alkalischer Lösung meist beständig sind. Dagegen sind sie in saurer Lösung höchst labil und zerfallen schon bei längerem Stehen, momentan beim Kochen, in ihre Componenten. Kocht man demnach eine Lösung des so erhaltenen Sulfirungsgemisches in Wasser auf und übersättigt mit Natronlauge, so erhält man sofort die der alkalischen Lösung der Alizarindisulfosäure eigene intensiv blauviolette Färbung.

Die Alizarindisulfosäure lässt sich, im Gegensatz zu den Alizarinmonosulfosäuren, durch Kochsalz nicht ausfällen, leicht und quantitativ hingegen durch Chlorkalium. Mit Thonerde vorgebeizte Wolle färbt sie blauroth an.

Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200°, oder bequemer beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé. in offenem Gefäss auf 180°, wird eine Sulfogruppe glatt abgespalten und man erhält eine Gemenge zweier isomeren Alizarinmonosulfosäuren, welche identisch sind mit den bei der oxydirenden Natronschmelze der Anthrachinon- α- und β-Disulfosäuren entstehenden Zwischenprodukten. Bei der Kalischmelze geht das so erhaltene Sulfosäuregemenge glatt in ein Gemenge von annähernd gleichen Theilen Flavo- und Anthrapurpurin über. Es ist hiermit dies der erste bis jetzt bekannte Weg, um vom Alizarin ausgehend zu den beiden eben erwähnten Trioxyanthrachinonen zu gelangen.[1])

[1]) Wie es demnach zu erwarten war, lassen sich die beiden isomeren Alizarindisulfosäuren auch, von den Anthrachinondisulfosäuren ausgehend, darstellen, indem man die bei der Natronschmelze derselben entstehenden Alizarinmonosulfosäuren einer gelinden Sulfirung unterwirft.

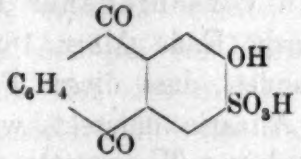
Im Anschluss an diese Beobachtungen möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass, trotzdem täglich viele Centner Flavo- und Anthrapurpurin fabricirt werden, sich in der Literatur noch immer die durchaus falsche Angabe vorfindet, wonach die erwähnten Trioxyanthrachinone durch Oxydation der intermediär gebildeten Dioxyanthrachinone, der Anthraflavinsäure und der Isoanthraflavinsäure, entstehen. Ohne weiter auf das Verhalten der letzteren einzugehen, welche überhaupt nur in geringer Menge auftritt, will ich nur erwähnen, dass wohl kein Chemiker, der je im Grossen Alizarin fabricirt, oder nur einmal eine Alizarin-Gelbstich-Schmelze im Grossen verfolgt hat, an die Ueberführbarkeit der einmal gebildeten Anthraflavinsäure in Flavopurpurin glaubt. Es ist eine feststehende Thatsache, dass Anthraflavinsäure durch noch so energisches Schmelzen mit Alkalien und Sauerstoff abgebenden Mitteln nicht weiter verändert wird. Die Anthraflavinsäure tritt eben nicht als Zwischenprodukt, sondern als Nebenprodukt auf. Vielmehr sind es die besprochenen Alizarinsulfosäuren (Oxyanthrachinonsulfosäure von Gräbe und Liebermann), welche die wahren und einzigen bis jetzt gefassten Zwischenprodukte sind.

In erster Linie müssen sich aus den Anthrachinondisulfosäuren Monooxyanthrachinonsulfosäuren $C_{12}H_6O_2\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}$ bilden, deren Isolirung, so interessant diese Körper auch sein müssen, bisher nicht gelungen ist. Diese Monooxymonosulfosäuren werden dann zum grössten Theil direct zu Alizarinsulfosäuren — jenen oft erwähnten Zwischenprodukten — oxydirt, zum kleineren Theil werden, durch directen Austausch der zweiten Sulfogruppe durch Hydroxyl, nichtfärbende Dioxyanthrachinone gebildet, von denen die Anthraflavinsäure wenigstens auf keinen Fall weiter verändert wird. Ich will nicht unterlassen zu bemerken, dass bereits v. Perger in einer, wie es mir scheint, viel zu wenig beachteten Arbeit[1]) einen derartigen Verlauf des Schmelzprocesses des Gelbstich-Alizarins sehr wahrscheinlich gemacht hat.

Bemerkenswerth ist hiernach das, dem der Anthraflavin-

[1]) A. a. O. S. 169.

säure ganz entgegengesetzte Verhalten des m-Oxyanthrachinons bei der oxydirenden Natronschmelze, welch letzteres dabei leicht und quantitativ in Alizarin übergeht, und hier das wirkliche Zwischenprodukt darstellt. Das von v. Perger[1]) bei der Natronschmelze der durch gelindes Sulfiren von Oxyanthrachinon erhaltenen Oxyanthrachinonsulfosäure auftretende Produkt, welches dieser Forscher als „Bioxyanthrachinonsulfosäure" anspricht, ist in der That, wie ich gefunden habe, mit der gewöhnlichen Alizarinsulfosäure identisch und liefert bei Abspaltung der Sulfogruppe reines Alizarin. Dieser Oxyanthrachinonsulfosäure kommt demnach die Constitution:



zu.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld, 17. Januar 1891.

Ueber neue Farbstoffe der Anthrachinonreihe;

von

Robert E. Schmidt.

Die in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 23, S. 3739 enthaltene Notiz von C. Gräbe „Ueber die Bildung von Chinalizarin aus Alizarin" veranlasst mich, im Anschluss an die vorhergehende Mittheilung über eine Reihe im letzten Jahre entdeckter neuer Alizarinfarbstoffe, welche vou hohem wissenschaftlichem und technischem Interesse sind, zu berichten.

Die directe Darstellung von annähernd reiner Alizarindisulfosäure aus Alizarin erfordert, wie bei der technischen Ausarbeitung des Verfahrens gefunden wurde, grosse Vorsicht in der Leitung der Sulfirung, indem bei zu heftiger Einwirkung

---

[1]) v. Perger, a. a. O. S. 178.

der rauchenden Säure, unter Entwicklung von schwefliger Säure, Nebenreactionen stattfinden und man ein namentlich Thonerdebeizen sehr stumpf färbendes Produkt erhält. In weiterer Verfolgung dieser Beobachtung wurde auch, als extremer Versuch, Alizarin mit einem Ueberschusse rauchender Schwefelsäure von 70 % Anhydridgehalt bei 130°—140° bis zur Wasserlöslichkeit erhitzt. Die so erhaltene, in Wasser gegossene und zur Zersetzung des Schwefelsäureäthers aufgekochte Sulfosäure liess sich, im Gegensatz zur Alizarindisulfosäure, durch Kochsalz aussalzen. Beim Abspalten der Sulfogruppe wurde aber unerwarteter Weise ein in Wasser unlöslicher, vom Alizarin vollkommen verschiedener Farbstoff erhalten. Diese Beobachtung wurde Ende März 1890 gemacht, kurz darauf wurde dann gefunden, dass dieser Farbstoff ohne Sulfirung auch direct aus Alizarin entsteht, wenn man dasselbe bei verhältnissmässig niedriger Temperatur mit einem grossen Ueberschuss Schwefelsäureanhydrid, am besten in Form eines Oleums von 70 %—85 % Anhydridgehalt behandelt. Das Verfahren wurde, da der dabei entstehende Farbstoff sich als technisch sehr wichtig erwies, ausgearbeitet und zunächst auch auf Purpurin, Anthragallol, Flavo- und Anthrapurpurin ausgedehnt. Eine diesbezügliche Patentanmeldung wurde am 7. Mai 1890 in Deutschland eingereicht und ist am 1. December 1890 öffentlich ausgelegt worden.[1]) Der von Alizarin abstammende Farbstoff wurde bereits Ende Mai 1890 im Grossen dargestellt und kurze Zeit darauf von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. unter der Bezeichnung „Alizarinbordeaux“ in den Handel gebracht. Gleichzeitig wurde die wissenschaftliche Bearbeitung des Capitels von Professor L. Gattermann in Angriff genommen, welcher separat darüber berichten wird.

Obwohl die Beschreibung des Darstellungsverfahrens, sowie die bisher erhaltenen wissenschaftlichen Resultate in der deutschen Patentbeschreibung genau mitgetheilt sind, wird es von Interesse sein, auch hier auf diesen Punkt etwas genauer einzugehen, da einerseits die ausgelegten Patentanmeldungen den der Farbenindustrie ferner Stehenden schwer zugänglich

[1]) Patentanmeldung F4885 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht den 7. Mai 1890, ausgelegt den 1. December 1890, also 4 Wochen vor dem Einlauf der erwähnten Notiz von Gräbe.

sind, andererseits diese Reaction sich als äusserst fruchtbar erwiesen und zu einer langen Reihe neuer, zum Theil höchst werthvoller Anthrachinonfarbstoffe geführt hat.

Lässt man auf einen Theil trocknes Alizarin 10, oder besser noch mehr Theile Oleum von 70%—80% Anhydridgehalt bei Temperaturen von 25°—50° ein bis vier Tage lang einwirken, und giesst darauf die Schmelze auf Eis, so erhält man einen orangegelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher allen seinen Eigenschaften nach aus dem neutralen Schwefelsäureester des gebildeten neuen Farbstoffes, des Alizarinbordeaux, besteht und unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln krystallisirt erhalten werden kann. Dieser neutrale Schwefelsäureester, den ich der Kürze halber als „Zwischenprodukt" bezeichne, löst sich in Natron- oder Kalilauge mit relativ wenig intensiver gelbrother Farbe auf. Beim vorsichtigen Ansäuren dieser Lösung fällt jedoch nicht mehr das ursprüngliche Zwischenprodukt aus, sondern man erhält eine tiefbraungelbe, klare Lösung, welche beim Kochen einen reichlichen Niederschlag des Endproduktes, des Alizarinbordeaux, ausscheidet.

Dieser Vorgang kann in der Weise erklärt werden, dass durch die Einwirkung der Natronlauge der neutrale Schwefelsäureäther $R\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}SO_2$ in das Natronsalz des sauren Aethers $R\begin{smallmatrix}OSO_3H\\OH\end{smallmatrix}$ übergeht, welch letzterer in Wasser und verdünnten Säuren löslich, im freien Zustande aber (wie der Schwefelsäureester der Alizarindisulfosäure) höchst unbeständig ist und beim Erhitzen in seine Componenten zerfällt.

Die Aufarbeitung der wie oben erhaltenen Schmelze auf Alizarinbordeaux gestaltet sich demnach höchst einfach: man giesst dieselbe in Eiswasser, kocht der leichteren nachherigen Filtration wegen auf, löst das abfiltrirte Zwischenprodukt in Natronlauge und zersetzt diese Lösung kochend mit Salz- oder Schwefelsäure. Beiläufig sei bemerkt, dass die ganze Reaction sehr glatt verläuft, bei richtiger Operationsweise Sulfirung in nur ganz geringem Masse stattfindet und nahezu theoretische Ausbeuten erhalten werden.

Mit Alizarinbordeaux erhält man auf Thonerdebeizen sehr schöne Bordeauxtöne, mit Chrombeizen im Kattundruck ein schönes Schwarzblau; auf Wolle kann man, wie in neuester Zeit in den hiesigen Farbenfabriken gefunden wurde, bei geeigneter Färbemethode, ein intensives Blau mit violettem Stich, welches dem Alizarinblau sehr nahe kommt, erhalten. Alle diese Färbungen zeichnen sich durch ganz hervorragende Echtheit aus. Die Produkte, welche aus den übrigen, oben erwähnten Alizarinfarbstoffen entstehen, unterscheiden sich in gleicher Art und Weise von den Ausgangsmaterialien, wie Alizarinbordeaux vom Alizarin. Speciell sei noch erwähnt, dass das aus Purpurin entstehende „Purpurinbordeaux", welches ausgezeichnet krystallisirt erhalten werden kann, auf Thonerdebeizen ein bläuliches Roth von hervorragender Schönheit liefert.

Als charakteristische Eigenschaft sämtlicher bis jetzt dargestellten „Bordeaux" mag hervorgehoben werden, dass ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure bedeutend blauer ist, als diejenige der Stammsubstanzen. So löst sich z. B. Alizarin in reiner conc. Schwefelsäure braungelb, Alizarinbordeaux intensiv blauviolett auf. Auch andere, zum Theil nicht färbende Anthrachinone, wie Chinizarin[1]), Xanthopurpurin[1]), Anthrarufin[2]), Oxyflavopurpurin[2]), Oxyanthrapurpurin[2]), (die beiden letzteren durch Oxydation von Flavo- und Anthrapurpurin in schwefelsaurer Lösung erhalten[3])) und Rufigallussäure[4]) haben bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid Farbstoffe geliefert, von denen einzelne mit andern identificirt werden konnten.

Desgleichen gehen die gewöhnlichen, durch gelindes Sulfiren von Alizarin, Purpurin, Flavo- und Anthrapurpurin erhaltenen Sulfosäuren dieser Körper durch Behandlung mit Schwefelsäureanhydrid in Sulfosäuren der entsprechenden

---

[1]) Patentanmeld. F 5010 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht den 4. October 1890.

[2]) Patentanmeld. F 5065 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht den 7. November 1890.

[3]) Patentanmeld. F 5064 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht den 7. November 1890.

[4]) Patentanmeldung der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht den 24. Juli 1890.

Bordeaux über, aus welchen durch Abspaltung der Sulfogruppen die Bordeaux selbst erhalten werden.[1])

Da das Alizarinbordeaux in seinem allgemeinen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Alizarin selbst zeigte, wurde versucht, die Reactionen, welche bei letzterem zu neuen Farbstoffen führen, auf das Alizarinbordeaux anzuwenden und verlaufen dieselben hier ebenso glatt, und sind die nämlichen Verfahren anwendbar, wie beim Alizarin selbst. Da die Darstellungsweise und die Eigenschaften der so erhaltenen, zahlreichen neuen Farbstoffe in den bezüglichen Patentanmeldungen ziemlich ausführlich wiedergegeben sind, werde ich mich in Folgendem kurz fassen können.

Durch Nitriren[2]) von in Eisessig suspendirtem Alizarinbordeaux erhält man quantitativ ein Mononitroderivat. Dasselbe ist ganz das Analogon des Alizarinorange, bildet ein schwer lösliches Natronsalz, löst sich in conc. Schwefelsäure mit carminrother Farbe und färbt Beizen in Tönen an, die den mit Flavopurpurin erzeugten ähnlich sind.

Durch Reduction[2]) geht das Nitroderivat glatt in ein Amidoderivat über, welches sich genau wie β-Amidoalizarin verhält, sich in conc. Schwefelsäure ebenfalls mit carminrother Farbe löst und Beizen kaum anfärbt.

Durch Anwendung der Skraup'schen Synthese auf das erwähnte Nitro- und Amidoderivat erhält man äusserst glatt[2]) das dem Alizarinbordeaux entsprechende „Alizarinblau", welches sich durch seine blaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure und seine sonstigen Eigenschaften als identisch mit dem „Alizarinindigblau" des D. R. P. No. 47252 der Badischen Anilin- und Sodafabrik erwies. Bemerkenswerth ist die, im Gegensatz zum Alizarinblau, schwere Löslichkeit dieses Körpers in Natriumbisulfit, wogegen es sich äusserst leicht mit Ammoniumbisulfit verbindet, welche letztere Verbindung es auch ist, welche besagte Firma in den Handel bringt.

Durch letztere glatte Synthese des Alizarinindigblaus und

---

[1]) Patentanmeld. F 4898 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht den 25. Juli 1890.

[2]) Patentanmeld. F 4810 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht den 9. Juni 1890.

durch die Feststellung der Constitution des Alizarinbordeaux war somit auch die Constitution des Alizarinindigblaus gegeben.

Nach der durch die eben kurz skizzirten Reactionen so scharf hervorgetretenen Analogie des Verhaltens des Alizarinbordeaux zu dem des Alizarins war es auch zu erwarten, dass Alizarinbordeaux bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein oder Arsensäure — ähnlich wie unter diesen Umständen Alizarin in Purpurin übergeht — das oben schon erwähnte „Purpurinbordeaux" liefern würde.

Der Versuch ergab jedoch ein ganz unerwartetes Resultat, statt des erwarteten Purpurinbordeaux wurde in vorzüglicher Ausbeute ein neuer, äusserst werthvoller, Chrombeizen intensiv blau färbender Farbstoff erhalten.[1]) Die Fabrikation desselben im Grossen wurde Ende Juli 1890 aufgenommen und das Produkt kurze Zeit darauf von den hiesigen Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. unter der Bezeichnung „Alizarin-Cyanin R" in den Handel gebracht. Derselbe krystallisirt aus Eisessig in prachtvollen Krystallen und löst sich in Schwefelsäure mit intensiv rein blauer Farbe und rother Fluorescenz. Auf Thonerdebeizen erhält man damit schön violette, auf Chrombeize, wie schon erwähnt, intensiv blaue Töne; nach den bereits angedeuteten neuen Färbeverfahren erzielt man auf Wolle grünlich-blaue Nuancen, welche der des Indigo nahe kommen.

Das nämliche Produkt erhält man durch Oxydation von Purpurinbordeaux[2]), während die „Bordeaux" aus Flavo- und Anthrapurpurin bei dieser Reaction in neue, dem Alizarincyanin ähnliche „Cyanine" übergehen.[3])

Das Alizarinbordeaux lässt sich ausserdem auch durch Schwefelsäure allein zu einem neuen Farbstoff oxydiren[4]), welcher durch die intensive rothe Fluorescenz seiner schwefelsauren Lösung und das scharfe Absorptionsspectrum derselben, sowie durch die damit erzielten Färbungen, lebhaft an das Alizarincyanin erinnert. Die nähere Untersuchung des

[1]) Patentanmeld. F4807 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht den 11. Juni 1890.

[2]) Patentanmeld. F5009 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht den 4. October 1890.

[3]) Patentanmeldung der obigen Farbenfabriken, eingereicht den 24. Juli 1890.

[4]) Patentanmeld. F5008 derselben, eingereicht den 4. October 1890.

ebenfalls prachtvoll krystallisirenden neuen Farbstoffes ergab jedoch seine gänzliche Verschiedenheit von Letzterem.

Die Oxydation mittelst Schwefelsäure kann entweder in der Kälte (25°—50°), durch lange, mehrwöchentliche Einwirkung eines Ueberschusses hochprocentigen Oleums stattfinden, wobei sich gleichzeitig auch der Schwefelsäureester des neuen Farbstoffes bildet, oder man kann die Oxydation durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Thl. Alizarinbordeaux mit z. B. 20 Theilen Schwefelsäure von 66° Bé. auf 200° bewirken. Im ersteren Falle kann man natürlich die Darstellung des Bordeaux und seiner weiteren Oxydation in eine Operation vereinigen; im andern Falle kann das Alizarinbordeaux durch seine Sulfosäure ersetzt werden, wobei der Oxydation eine Abspaltung der Sulfogruppe vorangeht.

Aehnliche Produkte erhält man aus Flavo- und Anthrapurpurinbordeaux, während das Purpurinbordeaux durch länger andauernde Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid verhältnissmässig schnell in das nämliche, aus Alizarinbordeaux entstehende Produkt übergeht.

An dieser Stelle sei die äusserst interessante Thatsache erwähnt, dass es mir auch gelungen ist, durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid direct das Anthrachinon selbst in einen Farbstoff überzuführen[1]), welcher sich als identisch mit dem, wie oben durch Schwefelsäureoxydation aus Alizarinbordeaux erhaltenen Produkte erwiesen hat. Die Darstellung desselben geschieht ganz ähnlich wie die des Alizarinbordeaux aus Alizarin, nur ist es wesentlich, das Anhydrid in möglichst conc. Form, am besten im ganz reinen Zustande, und auch hier in grossem Ueberschusse anzuwenden. Selbstverständlich bildet sich gleichzeitig der Schwefelsäureäther des Farbstoffes, und wird die Schmelze in gleicher Art und Weise, wie eine Alizarinbordeauxschmelze aufgearbeitet.

Desgleichen lassen sich auch Dibrom- und Dichloranthracen durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid in Farbstoffe überführen[2]), von denen aber jedoch, nach dem gegenwärtigen

[1]) Patentanmeld. F5066 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht den 7. November 1890.

[1]) Patentanmeld. F5106 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereieht den 26. November 1890.

Stande der Untersuchungen, der aus Dibromanthracen erhaltene verschieden ist von demjenigen aus Anthrachinon.

Das Eingangs erwähnte, bei der Darstellung von Alizarin sich bildende Zwischenprodukt (neutraler Schwefelsäureäther) hat sich auch in anderer Richtung als wichtig erwiesen. Lässt man nämlich auf dasselbe, statt wie bei der Verarbeitung auf Alizarinbordeaux Natronlauge, Ammoniak einwirken, so erhält man direct eine intensiv violett gefärbte Lösung, aus welcher Säuren, auch in der Kälte, einen von Alizarinbordeaux verschiedenen Farbstoff abscheiden.[1])

Derselbe löst sich in Alkalien mit bedeutend blauerer Farbe als Alizarinbordeaux und färbt Beizen in blaueren Tönen an, wie letzteres. Durch längeres Kochen mit Säuren oder Aetzalkalien wird, unter Abspaltung von Ammoniak, Alizarinbordeaux gebildet.

Aehnliche Farbstoffe sind aus den Zwischenprodukten erhalten worden, welche bei der Darstellung der „Bordeaux“ aus Purpurin, Anthragallol, Flavo- und Anthrapurpurin und Rufigallussäure entstehen.

Das Auftreten von „Zwischenprodukten“ bei der Darstellung der einzelnen Bordeaux hatte, nach Erkenntniss der Leichtigkeit, mit welcher die Oxyanthrachinone Säureester bilden, bei dem grossen Ueberschuss an Schwefelsäureanhydrid, nichts Auffälliges. Daher war es auch höchst überraschend, als bei der Darstellung der Alizarincyanine ebenfalls „Zwischenprodukte“ aufgefunden wurden, die jedoch anderer Natur als jene „Bordeaux-Zwischenprodukte“ zu sein scheinen.

Oxydirt man z. B. Alizarinbordeaux (1 Thl.), in conc. Schwefelsäure (20 Thle.) gelöst, mit Braunstein (1,2—1,4 Thle.) und verfolgt den Gang der Operation durch Lösen von Proben in conc. Schwefelsäure, so beobachtet man, dass diese Lösung zum Schluss der Operation zwar die blaue Farbe der schwefelsauren Lösung des Alizarincyanins, nicht aber die charakteristische rothe Fluorescenz zeigt. Beim Eingiessen des Reactionsgemisches in Eiswasser erhält man einen dunkelvioletten, schon in seinem Aeussern von Alizarincyanin R ganz ver-

[1]) Patentanmeld. der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht den 24. Juli 1890.

schiedenen Niederschlag. Wird derselbe in der Kälte abfiltrirt und mit Eiswasser ausgewaschen, so fängt er an, sobald die Schwefelsäure entfernt ist, mit roth-violetter Farbe in Lösung zu gehen. Aus dieser Lösung wird beim Erhitzen Alizarincyanin R ausgeschieden — wie auch der Niederschlag selbst beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in letzteren Farbstoff übergeführt wird. Auch wenn die Oxydation des Alizarinbordeaux bei höherer Temperatur ausgeführt wird, erhält man direct Alizarincyanin R, welches sich an der intensiven rothen Fluorescenz einer in Schwefelsäure gegossenen Probe der Schmelze zu erkennen giebt.

Lässt man auf das möglichst unverändert abgeschiedene „Cyanin-Zwischenprodukt“ Ammoniak einwirken, so erhält man einen neuen, sehr werthvollen Farbstoff[1]), der Beizen bedeutend blauer, resp. grüner anfärbt, wie das Alizarincyanin R. Derselbe wird seit Anfang November 1890 im Grossen fabricirt und unter der Bezeichnung „Alizarincyanin G“ von den hiesigen Farbenfabriken in den Handel gebracht. Er löst sich in conc. Schwefelsäure, ganz im Gegensatz zum Alizarincyanin R, mit rother Farbe auf. Auf Thonerdebeizen färbt er ein röthliches Blau, auf Chrombeizen ein sehr grünstichiges Blau; nach der bereits mehrfach angedeuteten speciellen Färbemethode gelingt es, auf Wolle einen rein blau-grünen Chromlack zu erzeugen.

Aehnliche Farbstoffe erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf die Zwischprodukte, welche bei der Darstellung der Cyanine aus Flavo- und Anthrapurpurinbordeaux entstehen.

Zum Schluss seien noch die Sulfosäuren der vorstehend beschriebenen Farbstoffe erwähnt.

Die Darstellung der Sulfosäuren der Bordeaux aus Alizarin, Purpurin, Flavo- und Anthrapurpurin durch Einwirkung von hochprocent. Oleum auf die Sulfosäuren letzterer Farbstoffe ist bereits oben schon angedeutet worden. Zweckmässiger jedoch und ganz glatt erfolgt die Darstellung dieser Sulfosäuren durch Erhitzen der fertigen Bordeaux mit 2 bis 5 Thln. Oleum von ca. 20% Anhydridgehalt auf 100°—150°. Selbstverständlich kann man auch die Darstellung des „Bordeaux“ und die Sul-

[1]) Patentanmeld. F4972 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht den 13. September 1890.

firung derselben in eine Operation vereinigen, indem man zum Schluss der Operation durch Schwefelsäuremonohydrat die „Schmelze“ verdünnt und dann bis zur Wasserlöslichkeit erhitzt.[1])

Ferner sind die Sulfosäuren dargestellt worden aus dem Alizarincyanin R[1]), dem Alizarincyanin G[2]) und ihrer Analogen, sowie aus dem Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Alizarinbordeaux-Zwischenprodukt.[2]) Auch diese Sulfirungen verlaufen äusserst glatt und lassen sich die erhaltenen Sulfosäuren durch Kochsalz leicht quantitativ ausscheiden.

Dieselben repräsentiren sehr werthvolle, wasserlösliche Wollfarbstoffe, welche gebeizte Wolle in blaueren, resp. grüneren und viel klareren Tönen und ebenso echt anfärben, als die nicht sulfirten Farbstoffe. Die Sulfosäure von Alizarinbordeaux löst sich in Wasser gelbbraun, diejenige von Alizarincyanin R schön bläulich roth und die aus Alizarincyanin G violett auf. Diese drei Sulfosäuren werden gegenwärtig im Grossen dargestellt und werden binnen kurzem in den Handel gelangen.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, den 17. Januar 1891.

Ueber neue Farbstoffe der Anthrachinonreihe;

von

Ludwig Gattermann.

Vor etwa einem halben Jahre wurden mir von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld verschiedene neue Farbstoffe, deren Gewinnung in der vorstehenden Abhandlung von Herrn Dr. Robert E. Schmidt beschrieben ist, zugesandt, mit dem Ersuchen, die Zusammensetzung und Constitution derselben sowie den Mechanismus der eigenartigen

---

[1]) Patentanmeld. F 4898 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht den 25. Juli 1890.

[2]) Patentanmeldung F 5128 obiger Farbenfabriken, eingereicht den 12. December 1890.

Reaction, welche zu ihrer Bildung führt, zu ermitteln. Wenn ich meine zur Zeit noch wenig abgerundeten Untersuchungen über diesen Gegenstand schon heute veröffentliche, so geschieht dies, da die Herren Prof. Graebe und Dr. Bohn im 18. Hefte der Berliner Berichte vom vorigen Jahre Versuche in der gleichen Richtung in Aussicht stellen.

Alizarinbordeaux.

(In Gemeinschaft mit Herrn stud. Abeles bearbeitet.)

Bezüglich der Gewinnung dieses Körpers sei auf die Mittheilungen des Herrn Dr. Schmidt verwiesen. Um die Substanz krystallisirt zu erhalten, unterwirft man das Rohprodukt zunächst der Destillation, wobei mehr als 90% ohne Zersetzung übergehen, und krystallisirt dann aus Nitrobenzol um. Man erhält so in guter Ausbeute prächtige, rothe Nadeln mit grünem Metallglanz. Die Analysen ergaben:

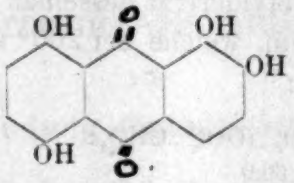
	Berechnet für $C_{14}H_4O_2.(OH)_4$:	Gefunden: 1.	2.
C	61,77	61,72	61,77 %
H	2,94	3,11	2,85 „ .

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung eines Tetraoxyanthrachinons. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde das Acetylderivat desselben dargestellt. Dasselbe bildet hellgelbe Nadeln, welche bei 200° schmelzen. Die Analyse derselben ergab:

	Ber. f. $C_{14}H_4O_2.(OOC.CH_3)_4$:	Gefunden:
C	60,0	60,32 %
H	3,64	3,67 „ .

Als ich die Eigenschaften der bekannten Tetraoxyanthrachinone studirte, fiel mir die grosse Aehnlichkeit meiner Substanz mit dem von Liebermann aus der Hemipinsäure dargestellten Chinalizarin auf. Herr Prof. Liebermann hatte im August des vorigen Jahres die ausserordentliche Freundlichkeit, mir eine kleine Probe dieser kostbaren Substanz zu überlassen, und es war mir so möglich, vor allem durch genaue Vergleichung der Absorptionsspectren verschiedener

Lösungen die Identität beider Substanzen nachzuweisen. Allein dieser Identitätsnachweis, zu welchem noch hinzukam, dass auch das Acetylderivat des Chinalizarins mit dem meinigen völlig übereinstimmte, befriedigte mich noch nicht; erschien es doch nicht unmöglich, dass einige der 22 möglichen Tetraoxyanthrachinone einander so ähnlich waren, dass die nicht mit absoluter Schärfe ausführbaren Messungen der Absorptionsspectren kein sicheres Kriterium der Identität abgeben. Ich hatte nun beobachtet, dass äusserst sorgfältig gereinigtes Bordeaux aus verdünnten Nitrobenzollösungen in sehr regelmässig ausgebildeten rhombischen Krystallen, welche eine genaue Winkelmessung zuliessen, anschiesst. Mein Bemühen ging deshalb dahin, auch das Chinalizarin in den gleichen messbaren Krystallen zu gewinnen, um so durch Winkelmessung und optische Untersuchung der Krystalle einen weiteren Beweis für die Identität zu erbringen. Mit grosser Mühe ist mir dies schliesslich auch bei dieser so schwer in grösseren Mengen zu erhaltenden Substanz gelungen und Herr Dr. Wülfing hierselbst hatte die Güte, die diesbezüglichen krystallographischen Untersuchungen auszuführen. Es ergab sich hierbei, dass die Winkel und die optischen Erscheinungen beider Arten von Krystallen vollkommen die gleichen waren, so dass an der Identität beider Körper wohl kaum noch gezweifelt werden kann. Dem Alizarinbordeaux kommt demnach die folgende Constitution zu:



Zwischenprodukt.

Wie bereits in der Abhandlung des Hrn. Dr. Schmidt erwähnt ist, entsteht bei der Reaction nicht sofort das Bordeaux, sondern zunächst das sogen. „Zwischenprodukt“. Dasselbe kann durch Krystallisation aus Eisessig leicht rein in Form glänzender Blättchen erhalten werden. Es erwies sich als schwefelhaltig und zwar stimmen die Analysen auf einen sauren Schwefelsäureäther des Bordeaux.

	Berechnet für $C_{14}H_4O_2\langle^{(OH)_2}_{O}\rangle SO_2$:	Gefunden:
S	9,58	9,5 %.

Nitro-Bordeaux.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Bordeaux erhält man ein Mononitroderivat, welches aus Nitrobenzol in prächtigen, dunkeln Nadeln mit grünem Metallglanz krystallisirt.

Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet für $C_{14}H_3O_2\langle^{(OH)_4}_{NO_2}$:	Gefunden:
N	4,41	4,79 %.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür liefert dasselbe ein aus Nitrobenzol in langen, dunkelgrünen Nadeln krystallisirendes Amidoderivat, welches sich von dem Nitrokörper durch die Löslichkeit seines Natronsalzes unterscheidet.

Reduction des Bordeaux.

Trägt man in die alkalische Lösung des Bordeaux Zinnchlorür ein, so schlägt die blaue Farbe der Lösung in braunroth um, und beim Ansäuern erhält man ein Reductionsprodukt, welches aus Eisessig in prächtigen, braunrothen Blättern krystallisirt. Die braunrothe alkalische Lösung derselben geht beim Stehen an der Luft in Folge von Oxydation wieder in die violette Lösung des Bordeaux über.

Chinizarin-Bordeaux.

(In Gemeinschaft mit Herrn stud. Klimont bearbeitet.)

Behandelt man Chinizarin in der gleichen Weise wie beim Alizarin beschrieben, so erhält man ein Bordeaux, welches mit dem aus Alizarin gewonnenen identisch ist. Das zu diesen Versuchen erforderliche Chinizarin stellten wir uns in etwas anderer Weise dar, als dies von Liebermann angegeben. Wendet man nämlich auf 1 Mol. Hydrochinon 2 Mol. Phtal-

säure an, so beträgt die Ausbeute über 50% der theoretischen. Auch hier entsteht beim Erwärmen mit Schwefelsäure zunächst ein „Zwischenprodukt", welches mit dem oben beschriebenen vollkommen identisch war. Die Analyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
S	9,58	9,39 %.

Das Acetylderivat schmolz ebenfalls bei 200° und schliesslich ergab die spectralanalytische, krystallographische und optische Untersuchung der Substanz deren Identität mit Chinalizarin und Alizarinbordeaux. Auch die Nitroderivate waren vollkommen identisch. Es ist damit die auffallende Thatsache festgestellt, dass beim Alizarin die eintretenden Hydroxylgruppen die Chinizarinstellung im zweiten Benzolkerne einnehmen, während sie beim Eintritt in das Chinizarin in Alizarinstellung treten.

Oxydation des Alizarin-Bordeaux zum Alizarin-Cyanin R.

Lässt man auf Bordeaux in schwefelsaurer Lösung Braunstein einwirken, so findet eine Oxydation zu Pentaoxyanthrachinon statt. Dasselbe krystallisirt aus Nitrobenzol in broncefarbenen Blättern, welche in reinem Zustande ohne Zersetzung destillirt werden können. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{14}H_3O_2 . (OH)_5$:	Gefunden:
C	58,33	58,49 %
H	2,77	2,80 „.

Das Acetylderivat desselben krystallisirt aus Benzol in hellen Blättern, deren Analyse die Auffassung des Cyanins als Pentaoxyanthrachinon bestätigte:

	Ber. für $C_{14}H_3O_2 . (OOC . CH_3)_5$:	Gefunden:
C	57,83	57,65 %
H	3,62	3,65 „.

Hexaoxyanthrachinon.

Lässt man gewöhnliche Schwefelsäure bei 200° auf Bordeaux oder Schwefelsäureanhydrid auf Anthrachinon bei ca.

30° einwirken, so erhält man ein und dieselbe Substanz, welche sich aus Eisessig in dunkelgrünen Krystallen ausscheidet. Die Analysen erweisen dieselben als Hexaoxyanthrachinon.

	Berechnet für $C_{14}H_2O_2 . (OH)_6$:	Gefunden: (aus Bordeaux)		(aus Anthrachinon)	
C	55,26	55,43	55,81	55,84	%
H	2,63	3,08	2,74	2,68	„.

Die Identität der nach beiden Methoden gewonnenen Körper wurde durch genaue Untersuchung der höchst charakteristischen Absorptionsspectren erwiesen.

Purpurin und rauchende Schwefelsäure.

Aus Purpurin und rauchender Schwefelsäure erhält man neben schwer löslichen Substanzen einen aus Eisessig in grünen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher ein neues Tetraoxyanthrachinon darstellt. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{14}H_4O_2 . (OH)_4$:	Gefunden:	
C	61,77	61,40	%
H	2,94	2,94	„.

Hier ist demnach nur eine einzige Hydroxylgruppe neu eingetreten.

Mechanismus der Reaction.

Die Aufklärung der neuen Reaction bot keine Schwierigkeiten. Beim Zersetzen der Schmelzen mit Eis machte sich hierbei stets ein intensiver Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar und es war dadurch wahrscheinlich gemacht, dass das Schwefelsäureanhydrid einfach als Oxydationsmittel wirkte. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, habe ich die Menge der schwefligen Säure quantitativ bestimmt und es ergab sich, dass dieselbe vollkommen ausreichend war, um den Uebergang der Bioxyverbindung in Tetraoxyverbindung zu erklären. Jedem, der einmal eine Bayer-Caro'sche Synthese mit Schwefelsäure gemacht hat, dürfte diese Erklärung

der Processe als bedenklich erscheinen, da auch hier stets eine grosse Menge schwefliger Säure sich entwickelt, indem ein grosser Theil der Reagentien in Kohle verwandelt wird. Allein die von mir untersuchten Processe unterscheiden sich von jenen dadurch, dass hier keine Spur kohliger Substanz auftritt und dass die einzige Nebenreaction darin besteht, dass geringe Mengen (wenige Procente) von wasserlöslicher Sulfosäure gebildet werden. Das Schwefelsäureanhydrid ist demnach für die vorliegenden Substanzen ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel.

Zum Schluss erfülle ich noch die angenehme Pflicht, den Herren Dr. Ehrhard und Dr. Biltz für ihre sachgemässe Unterstützung bei diesen Versuchen auch an dieser Stelle bestens zu danken. Mit der Untersuchung der übrigen zahlreichen neu dargestellten Substanzen bin ich beschäftigt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXXII. Ueber die (4—5) Dichlorphtalsäure und einige Derivate des o-Xylols;

von

Ad. Claus und C. Groneweg.

Die im Folgenden kurz beschriebenen Untersuchungen über die zuerst von Claus und Kautz[1]) dargestellte Dichlorphtalsäure sind schon seit einigen Jahren[2]) beendet, dennoch habe ich ihre Veröffentlichung immer wieder hinausgeschoben, weil bisher die Ortsbestimmung betreffs der Stellungsbeziehungen zwischen Chloratomen und Carboxylgruppen in dieser Verbindung noch zu keinem definitiven Abschluss hatte

---

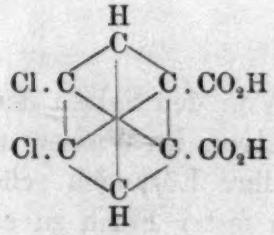
[1]) Ber. 18, 1374.

[2]) Carl Groneweg, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1888.

geführt werden können. Das ist nunmehr durch die schon vor einiger Zeit angedeutete[1]) Untersuchung des aus dem Dichlor-o-Xylol entstehenden Dinitroderivates in zweifelloser Weise geschehen. Denn indem es mir in Gemeinschaft mit Berkefeld[2]) gelungen ist, in glatter Weise dieses Dinitroprodukt über die Diamidoverbindung in das Dichlor-o-Xylochinon überzuführen, ist für die beiden Nitrogruppen mit Sicherheit die Parabeziehung zu einander, und damit die Stellung (4—5) für die beiden Chloratome gegenüber den Methylgruppen (1—2) des o-Xylols nachgewiesen.

Zur Oxydation des (4—5) Dichlor-o-Xylols behufs Darstellung der Dichlorphtalsäure eignet sich wohl nur die früher beschriebene Methode mittelst verdünnter Salpetersäure. Während Chromsäure in Eisessiglösung in der Kälte gar nicht einwirkt, beim Erwärmen auf dem Wasserbade aber schon die Oxydation bis zur Kohlensäurebildung steigert, lässt sich vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Dichlorphtalsäure erhalten, aber die Oxydation erfordert wochenlange Einwirkung und fördert doch nur höchst geringe Ausbeute. Hat man nach der früher gegebenen Vorschrift mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,13) im geschlossenen Rohr oxydirt, so zeigen sich nach dem Erkalten die Röhren mit feinen Nädelchen erfüllt, welche nach einmaligem Umkrystallisiren die reine Säure repräsentiren. Durch Eindampfen der salpetersauren Lösung wird noch mehr Säure in Form eines weissen Krystallbreies gewonnen.

Die (4—5)Dichlorphtalsäure:



,

ist in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser leicht und auch in kaltem Wasser mässig löslich. Sie bildet kleine,

---

[1]) Dies. Journ. [2] **42**, 115.

[2]) Die Versuche werden in nächster Zeit mitgetheilt.

farblose Nädelchen, welche bei 183° (uncorr.) schmelzen. Sie sublimirt beim Erhitzen leicht, schon bei etwa 130°, und verwandelt sich dabei in ihr

Anhydrid, welches sich in langen, farblosen Nadeln, welche bei 143° (uncorr.) schmelzen, an den kälteren Stellen ansetzt. Von Wasser, auch von kochendem, wird dieses Anhydrid nur sehr langsam angegriffen und allmählich wieder in das Säurehydrat zurückverwandelt. Leichter gelingt dies durch Behandeln des Anhydrids mit Alkalilauge und Wiederausfällen mit Säure; man erhält dann durch Umkrystallisiren wieder die Säurekryställchen mit dem Schmelzp. 183°. Durch dieses Verhalten ist die totale Verschiedenheit dieser Dichlorphtalsäure von der (3—6) Dichlorphtalsäure, welche bei der ersten Veröffentlichung von Claus und Kautz wegen des ihr irrthümlich zugeschriebenen Schmelzp. 183° als identisch angesprochen wurde, zweifellos bewiesen. Wie ich kürzlich[1]) hervorhob, und wie auch schon Alterberg[2]) vermuthete, ist 183° (uncorr.) der Schmelzpunkt des Anhydrids der (3—6) Dichlorphtalsäure, dagegen hat der Schmelzpunkt dieser Säure selbst, die aber auch in ganz anderen Formen, wie unsere (4—5) Dichlorphtalsäure, nämlich in derben, verwachsenen Prismen krystallisirt, noch nicht festgestellt werden können.

Bei der Analyse ergab die reine Säure folgende Resultate:

	Ber. f. $C_8H_6Cl_2O_4$:	Gefunden:
C	40,85	40,78 %
H	1,70	1,78 „.

Von den Salzen der (4—5) Dichlorphtalsäure sind die der Alkalien in Wasser ausserordentlich leicht löslich, so dass man ihre Lösungen schon zur Trockne eindunsten muss, um sie in fester Form zu erhalten.

Kalium- und Natriumsalz erhält man dabei als farblose, undeutlich krystallinische, körnige Aggregate; das Ammoniumsalz lässt sich in kleinen Nädelchen erhalten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 61.

[2]) Ber. **10**, 547.

Das Baryumsalz: $C_6H_2.\overset{4.5}{Cl_2}.(CO_2)_2.Ba + 2H_2O$, krystallisirt in prachtvollen, farblosen, quadratischen Tafeln, die an den Kanten durchsichtig und glasglänzend, in der Mitte verwachsen sind. Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O$	8,8	8,3 %
Ba	37,02	37,01 „.

Das Calciumsalz: $C_6H_2.\overset{4.5}{Cl_2}.(CO_2)_2.Ca + 4H_2O$, ist in Wasser leichter löslich, als das Baryumsalz und krystallisirt in farblosen Prismen.

	Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O$	20,8	20,42 %.

Das Kupfersalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen, hellblauen Krystallaggregaten.

Zur näheren Definition der Säure haben wir ihr Calciumsalz mit Natronkalk (in berechneter Menge) der trocknen Destillation unterworfen, um das ihr zu Grunde liegende Dichlorbenzol zu gewinnen. Die Ausbeuten waren — einerlei, ob die Destillation in Retorten, oder in langen Röhren ausgeführt wurde — recht bescheidene; immerhin genügte jedoch die aus den einzelnen Versuchen vereinigte Menge der obigen Destillationsprodukte, um dieselben sicher als o-Dichlorbenzol bestimmen zu können. Nach dem Reinigen durch Uebertreiben mit Wasserdampf präsentirte sich das Produkt als ein hellgelbes Oel, das gegen 180° destillirte. Durch Eintragen in die 2—3fache Menge Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) wurde es in ein halbflüssiges Nitroderivat übergeführt, aus welchem durch wiederholtes Umkrystallisiren und zuletzt durch Sublimation das (4)Nitro(1.2)dichlorbenzol mit dem Schmelzp. 43° vollkommen rein isolirt werden konnte.

Wie schon[1]) gesagt, ist mit dieser Darstellung von o-Dichlorbenzol in Substanz aus unserer Dichlorphtal-

[1]) Vergl. Ann. Chem. **238**, 361.

säure die Constitution der letzteren aber durchaus noch nicht ganz sicher aufgeklärt, da es zwei verschiedene Dichlorphtalsäuren geben muss, in denen die beiden Chloratome orthoständig zu einander sind. Erst durch den neuerdings gelieferten Nachweis (s. S. 253), dass in unserer Dichlorphtalsäure von den Stellen 3 und 6 keine durch Chlor besetzt sein kann, ist für dieselbe der definitive und vollständige Stellungsnachweis erbracht. Damit ist dann aber auch für die von Royer[1]) seiner Zeit beschriebene, von Gräbe β-Dichlorphtalsäure genannte Verbindung vom Schmelzp. 118° die erschöpfende Definition gegeben, natürlich unter der Voraussetzung, dass der von Royer (a. a. O. S. 361) gegebene Nachweis für die Orthobeziehung der beiden Chloratome in der von ihm untersuchten Säure richtig ist. — Es würde dann von den vier theoretisch möglichen Dichlorphtalsäuren heute nur noch eine unbekannt sein, nämlich die (3.5) Dichlorphtalsäure[2]), in welcher die Chloratome zu einander in Metabeziehung stehen.

In Betreff des Siedepunktes des Monochlor-o-Xylols, welches bei der directen Chlorirung des o-Xylols entsteht und dessen Structur als (4) Chlor (1.2) Xylol jetzt zweifellos feststeht, lagen bisher widersprechende Angaben vor. Kautz[3]) fand beim Chloriren des o-Xylols bei Gegenwart von Jod nur ein Monochlorprodukt, dessen Siedepunkt er, ohne sich jedoch eingehender damit zu befassen, als 205° (uncorr.) angiebt. Jacobsen und Krüger[4]) dagegen beschreiben zwei isomere Monochlor-o-Xylole, die bei der directen Chlorirung entstehen sollen, und geben deren Siedepunkte zu 189,5° (corr.) und 191,5° (corr.) an. Wir haben sowohl mit Jod als Ueberträger, wie auch in Chloroformlösung mit Eisen als Ueberträger grössere Mengen von o-Xylol chlorirt, haben aber immer, ebenso wie nur das eine beschriebene (4—5)-Dichlor-o-Xylol (Siedep. 127°), so auch nur ein Mono-

---

[1]) Ann. Chem. **238**, 350.

[2]) Versuche zur synthetischen Darstellung dieser Säure lasse ich soeben ausführen.

[3]) Ber. **18**, 1368. [4]) Das. 1755.

chlor-o-Xylol isoliren können; für dieses aber müssen wir constatiren, dass der von Kautz angegebene Siedepunkt nicht richtig ist, sondern dass der von ihm angeführte Siedep. 205° (uncorr.) für ein durch etwas Dichlorprodukt verunreinigtes Präparat gefunden wurde.

Das reine (4) Chlor-(1.2) Xylol ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, das constant bei 195° (uncorr.) siedet. Dass neben diesem noch das zweite Monochlorderivat, also das (3) Chlor-o-Xylol, in nachweisbarer, oder gar in grösserer Menge erhalten werde, müssen wir für die von uns in Anwendung gebrachten Verfahrensarten bezweifeln. Jedenfalls bedürfen die von Jacobsen und Krüger beschriebenen Sulfonirungs- und Oxydationsprodukte einer wiederholten Untersuchung, und ich denke, dieselbe bald mittheilen zu können. — Zunächst schliesse ich noch kurz einige Derivate des bei 195° siedenden (4) Chlor-o-Xylol an, die noch von Hrn. Groneweg dargestellt sind.

(5) Nitro-(4) Chlor-(1.2) Xylol wird durch Eintragen des Chlorxylols in das 3—4 fache Volum von Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) in der Kälte und halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade erhalten. Kleine Nadeln, die am besten aus Aceton krystallisiren. Schmelzp. 73° (uncorr.).

	Ber. f. $C_8H_8ClNO_2$:	Gefunden:
N	7,54	7,46 %.

---

(5) Brom-(4) Chlor-(1.2) Xylol, durch Eintragen der berechneten Menge Brom in die Chloroformlösung des Chlorxylols bei Gegenwart von Eisen, oder auch in das Chlor-o-Xylol direct unter guter Abkühlung dargestellt, geht bei der Destillation mit Wasserdampf als fester Körper über und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bis zu 5 Cm. langen, gerifften Nadeln und Nadelaggregaten, deren Schmelzp. 75° (uncorr.) ist.

	Ber. f. C_8H_8ClBr:	Gefunden:
AgCl+AgBr	151,0	151,0 %.

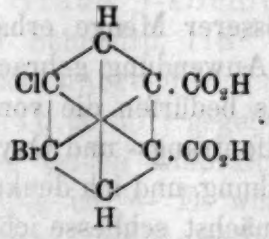
Nitro-(5) Brom-(4) Chlor-(1.2) Xylol entsteht leicht aus der Bromchlorverbindung durch halbstündiges Erwärmen mit

dem 4—5fachen Gewicht rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade. Ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer löslich in Alkohol und krystallisirt in kleinen, farblosen Prismen, die bei 223° (uncorr.) schmelzen.

	Ber. f. $C_8H_7Cl.BrNO_2$:	Gefunden:
N	5,67	5,84 %.

---

(5) Brom-(4) Chlorphtalsäure:



Auch das Bromchlor-o-Xylol wird in die entsprechende Phtalsäure nur durch Oxydation mit Salpetersäure in glatter Weise übergeführt, am sichersten indem man mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,1) 5—6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 180°—190° erhitzt. — Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in farblosen, platten, perlmutterglänzenden Nadeln, die sich zu blättchenähnlichen, dünnen Aggregaten zusammenlegen. Sie schmilzt bei 205° (uncorr.). Beim Erhitzen sublimirt sie leicht, schon gegen 120°, unter Bildung ihres Anhydrids, welches sich in Form von kleinen Nadeln, deren Schmelzp. 185° (uncorr.) ist, absetzt. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser, schneller durch Behandeln mit Alkalien geht das Anhydrid wieder in das Säurehydrat über, das nach dem Isoliren wieder bei 205° schmilzt.

	Ber. f. $C_8H_4ClBrO_4$:	Gefunden:
C	34,4	34,33 %
H	1,4	1,35 „.

Die Salze der Bromchlorphtalsäure mit alkalischer Base sind in Wasser äusserst leicht löslich, ebenso in Weingeist.

Das Natriumsalz: $Na_2.C_8H_2ClBrO_4 + 3H_2O$, hinterbleibt beim Eindunsten der wässrigen Lösung als eine weisse,

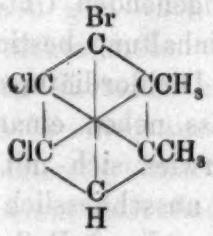
undeutlich krystallinische, mehr blumenkohlähnliche Salzmasse, wie es scheint, mit 3 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
$3H_2O$	15,1	14,25 %.

Das Baryumsalz: $Ba.C_8H_2ClBrO_4 + 3H_2O$, ist in heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in feinen glänzenden Nädelchen ab.

	Berechnet:	Gefunden:
$3H_2O$	11,5	12,3 %.

(4—5) Dichlor-(3) Brom-(1—2) Xylol:



Aus dem Dichlor-o-Xylol (Siedep. 237°), durch directes Bromiren unter Gegenwart von Eisen in der Kälte dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen, sich filzartig zusammenlegenden Krystallen, welche bei 90° (uncorr.) schmelzen.

Freiburg, im Januar 1891.

Ueber die Einwirkung von Alkalien und Aminen auf halogensubstituirte Chinone;

von

F. Kehrmann.

IV. Abhandlung.

(Mittheilung aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.)

Vor etwas länger als einem Jahre[1]) habe ich die Einwirkung von Kaliumalkoholaten auf Chloranil zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung gemacht, und gefunden, dass unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen zwei Reihen isomerer Dichlordiäthoxychinone in etwas wechselndem Mengenverhältniss neben einander erhalten werden können. Die α-Reihe erwies sich mit den aus Silberchloranilat und Alkyljodiden ausschliesslich entstehenden Chloranilsäure-Aethern identisch, die β-Reihe als damit isomer. Besonders eine Beobachtung, die sich in der Folge als unrichtig herausgestellt hat, bestärkte mich in der Ansicht, dass hier wohl nicht Structurisomerie anzunehmen sei, sondern wahrscheinlich eine andere, vielleicht geometrische Isomerie vorliege, eine Voraussetzung, welcher die Fortsetzung der Untersuchung den Boden entzogen hat. Es ist jetzt zweifellos, dass die niedriger schmelzenden β-Chinonäther mit den Aethern der Chloranilsäure structurisomer sind, und wahrscheinlich, dass sie o-Derivate sind. Dieses aus der damals angekündigten Fortsetzung der Arbeit sich ergebende Resultat stand im Widerspruch mit der vermeintlichen Beobachtung, dass die Chinone der β-Reihe durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure theilweise in die Hydrochinone der α-Reihe übergeführt wurden, da man bis dahin derartig leicht vor sich gehende Umwandlungen von Structurisomeren in einander wohl kaum beobachtet hat.

Ich habe deshalb die ganze Arbeit nochmals wiederholt

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 365.

und meine Beobachtungen bestätigt gefunden mit alleiniger Ausnahme der soeben erwähnten. Als nämlich die Reductiou des β-Aethyläthers nochmals an einem absolut reinen Präparat durchgeführt wurde, konnte ich zu meiner anfänglichen Ueberraschung keine Spur des α-Hydrochinons erhalten, gleichgültig, unter welchen Bedingungen die Reduction ausgeführt wurde, sondern nur reines β-Hydrochinon. Dies brachte mich auf die Vermuthung, dass trotz sorgfältigen Arbeitens das früher zur Reduction benutzte Präparat noch etwas α-Chinonäther, vielleicht als schwer zu entfernende Krystallverbindung enthalten haben müsse. In der That konnte aus einer noch vorhandenen kleinen Probe des damals benutzten und durchaus einheitlich aussehenden Aethylderivates durch sorgfältiges wiederholtes Fractioniren reines α-Chinon isolirt werden, welches bei der Reduction ausschliesslich α-Hydrochinon gab. Da von dem damals angewandten β-Methyläther nichts mehr vorhanden war, so konnte dessen Verhalten nicht nochmals untersucht werden, dagegen gelang es auf keine Weise, aus neu dargestelltem, möglichst reinem β-Chinonmethyläther bei der Reduction eine Spur des α-Hydrochinons aufzufinden. Mit dem Nachweis der Unrichtigkeit meiner frühern Beobachtung über den Uebergang der β-Chinonäther in die α-Isomeren fällt die experimentelle Grundlage meiner frühern Ansicht fort, und die nachstehend mitgetheilten Beobachtungen weisen direct auf das Vorliegen von Ortsisomerie hin.

In meiner letzten Mittheilung ist ein Anilid kurz beschrieben, welches durch Kochen des β-Aethylchinonäthers mit Anilin in alkoholischer Lösung entsteht. Zu dessen Reindarstellung braucht man nicht von den reinen β-Aether auszugehen, sondern man kann das direct erhaltene Gemisch von diesem mit dem α-Aether verwenden. Man löst dieses in Alkohol, setzt ein dem angewandten Chinon gleiches Gewicht Anilin zu, und lässt $^1/_2$ Stunde lang in der Kälte stehen. Man saugt nun von dem ausgeschiedenen Chloranilanilid ab, wäscht mit etwas Alkohol nach, versetzt das Filtrat mit mehr Anilin und erhitzt $^1/_4$ Stunde lang zum Sieden. Die tief grüne Lösung wird heiss von dem ausgeschiedenen Niederschlag abgesaugt, und dieser einige Male mit Benzol ausgekocht, bis sich dieses nur noch wenig färbt. Zurück bleibt noch etwas

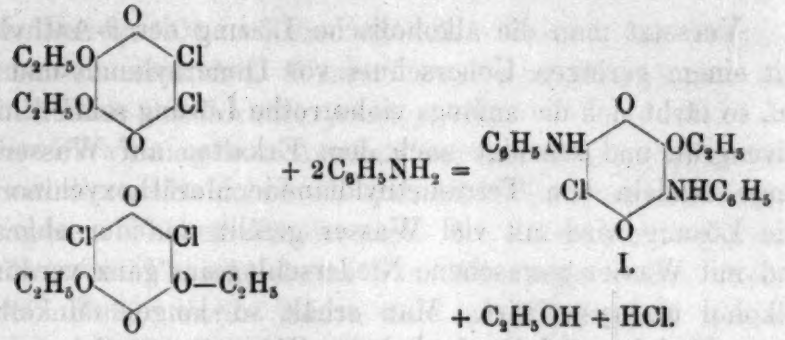
Chloranilanilid, während die vereinigten benzolischen und alkoholischen Filtrate nach dem Eindampfen und Erkalten eine reichliche Ausscheidung von dunkelgrünen Nadeln geben, welche zuerst noch zweimal aus Benzol und schliesslich aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wurden. Man erhält so lange, stahlblaue Nadeln, welche bei 232°—233° schmelzen, höher erhitzt zum Theil unzersetzt sublimiren und sich zu einem grünen, stark elektrisch werdenden Pulver zerreiben lassen. Zur Analyse wurde das Anilid bei 120° getrocknet.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2ClO_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	65,12	64,37	64,40 % (nach Messinger)
Cl	9,64	9,30	—

Es liegt demnach ein Chloräthoxydianilidochinon (1) vor. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in alkoholischem Kali mit intensiv braunrother Farbe, unlöslich in wässrigem Kali, was die Abwesenheit von Hydroxylgruppen beweist, löslich in englischer Schwefelsäure mit prachtvoll violetter Farbe, ähnlich wie Dianilidochinon, während sich die bekannten Oxychinonanilide mit smaragdgrüner Farbe in Schwefelsäure lösen, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol mit dunkelolivengrüner Farbe. Aus letzteren Lösungsmitteln krystallisirt es sehr schön in stark glänzenden, stahlblau reflektirenden, langen Nadeln.

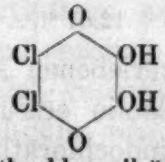
Während also das Anilin in dem α-Chinonäther beide in p-Stellung stehende Aethylreste verdrängt, ohne das Chlor anzugreifen, ersetzt es in dem isomeren β-Aether eine Aethoxylgruppe zugleich mit einem Chloratom. Dies Verhalten spricht entschieden dafür, dass in dem β-Aether die Aethylgruppen und damit auch die Chloratome nicht in p-Stellung stehen. Wenn nämlich, wie es vorliegenden Analogiefällen zufolge wahrscheinlich ist, der Angriff des Anilins in p-Stellung stattfindet, so ist die Bildung eines Chloräthoxydianilidochinons wohl bei Annahme der o- oder m-Stellung der Chloratome und damit der Aethoxylreste des β-Chinonäthers, nicht aber bei Annahme der p-Stellung zu erklären.

Je nachdem die Chloratome im β-Chinonäther die Ortho- oder Metastellung einnehmen, bildet sich das eben beschriebene Anilid nach einer der beiden folgenden Gleichungen:

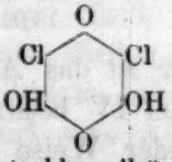


Eine Entscheidung zwischen o- und m-Stellung lässt diese Reaction, wie man sieht, nicht zu.

Die Reihe der β-Chinonäther leitet sich demnach höchst wahrscheinlich von der bisher unbekannten Ortho- oder, was jedoch weniger wahrscheinlich, von der Metachloranilsäure ab.

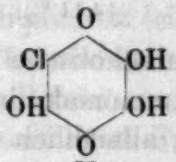


Orthochloranilsäure

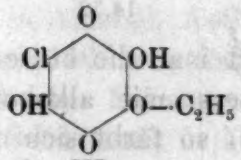


Metachloranilsäure.

Da sich nun die gewöhnliche Parachloranilsäure aus ihren Aethern so leicht durch die Einwirkung ätzender Alkalien, sogar schon durch kohlensaure Alkalien gewinnen lässt, so konnte man glauben, dass die Aether einer isomeren Chloranilsäure, also die β-Aether, ein analoges Verhalten zeigen und die betreffende Isochloranilsäure liefern würden. Die weiter unten mitgetheilten Versuche haben aber diese Voraussetzung nicht bestätigt, vielmehr verläuft die Reaction in ganz entsprechender Weise, wie die Einwirkung der Amine, indem nur ein Chloratom zugleich mit einem dazu in p-Stellung befindlichen Aethoxylrest durch Hydroxyl, resp. den Rest des angewandten Amins ersetzt wird. Aus dem β-Chinonäthyläther entsteht so ein Monoäthyläther des Chlortrioxychinons (Formel II) welchem nach seinen Eigenschaften zu urtheilen, ohne Zweifel die Formel III zukommt.



II.

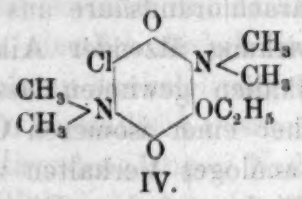


III.

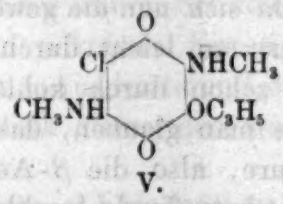
Versetzt man die alkoholische Lösung des β-Aethyläthers mit einem geringen Ueberschuss von Dimethylamin und kocht auf, so färbt sich die anfangs violettrothe Lösung schnell intensiv olivengrün und scheidet nach dem Erkalten auf Wasserzusatz lange Nadeln von Tetramethyldiamidochloräthoxychinon aus. Die Lösung wird mit viel Wasser gefällt und der abgesaugte und mit Wasser gewaschene Niederschlag aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so lange, dunkelbraungrüne Nadeln, welche in kaltem Wasser unlöslich, ziemlich löslich in siedendem, und zerfliesslich in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol sind. Der unscharfe Schmelzpunkt liegt bei 90°—91°. Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator getrocknet.

	Ber. f. $C_{12}H_{17}ClN_2O_3$:	Gefunden:
Cl	13,02	12,61 %.

Der Körper ist das Analogon des beschriebenen Anilids und muss Formel IV besitzen. Monomethylamin erzeugt in ganz entsprechender Weise das Dimethyldiamidochloräthoxychinon, Formel V.,



IV.



V.

welches in sehr schwer löslichen, bräunlichgrünen Blättchen beim Erkalten der mit Methylamin versetzten, anfangs rothvioletten, und beim Kochen schnell olivengrün werdenden alkoholischen Chinonlösung grösstentheils ausfällt, die bei 210° unscharf unter Aufblähen und Zersetzung schmelzen, im Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol mit olivengrüner Farbe sehr schwer löslich sind. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

	Ber. f. $C_{10}H_{13}ClN_2O_3$:	Gefunden:
Cl	14,52	14,11 %.

Versetzt man die concentrirte alkoholische Lösung des β-Chinonäthers mit alkoholischem Ammoniak in geringem Ueberschuss, so färbt sich die Lösung allmählich dunkelrothviolett. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich lange, dunkel-

violette Nadeln ab, welche sich bei Vermeidung längeren Kochens aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen und jedenfalls Diamidochloräthoxychinon sind.

Die Einwirkung von Aetzkali auf den β-Aethyläther verläuft, wie dies schon durch die früher beobachteten und bereits beschriebenen Farbenveränderungen der Lösungen angedeutet wird, in zwei Phasen, deren Produkte beide isolirt werden konnten. Bisher wurde jedoch nur das Endprodukt genauer untersucht, da die Reindarstellung des Zwischenproduktes aus Materialmangel noch nicht befriedigend gelungen ist.

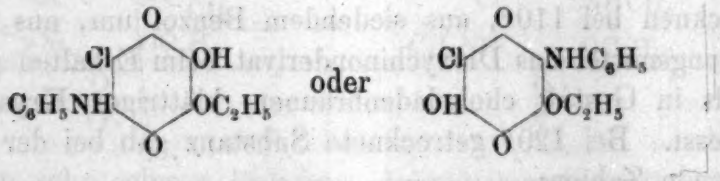
Chloräthoxy-p-dioxychinon. (S. Formel III.)

Versetzt man die verdünnte alkoholisch-wässrige Lösung des β-Aethyläthers mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction und erhitzt einige Minuten zum Sieden, so erhält man eine tief violettblaue Flüssigkeit, welche auf Salzsäurezusatz rothbraun wird, ohne dass sofort eine Ausscheidung erfolgt. Man schüttelt wiederholt mit Aether, welcher den entstandenen Körper mit gelbrother Farbe aufnimmt, und krystallisirt den Aetherrückstand, nach dem vollkommenen Trocknen bei 110°, aus siedendem Benzol um, aus welchem Lösungsmittel das Dioxychinonderivat beim Erkalten grösstentheils in Gestalt chokoladenbrauner, blättriger Krystalle anschiesst. Bei 120° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_8H_7ClO_5$:	Gefunden: (Nach d. Methode von Messinger)
C	43,93	44,20 %
Cl	16,24	16,25 „.

Mit der Formel eines disubstituirten Paradioxychinons stehen die Eigenschaften der Substanz im besten Einklang. Die Analogie mit den Anilsäuren ist unverkennbar. Der Körper schmilzt bei 168°—170°, indem ein Theil in feinen Nadeln sublimirt, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Benzol mit braunrother Farbe, wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Benzol, unlöslich in starker Salzsäure, leicht löslich mit blauvioletter Farbe unter Salzbildung in ätzenden und in kohlensauren Alkalien. Versetzt man die concentrirte

alkalische Lösung mit überschüssiger Salzsäure, so krystallisirt das Chinon langsam in Gestalt dicker, glänzender, dunkelbrauner, rhomboëdrischer Tafeln aus, welche krystallwasserhaltig sind und das Licht mit rubinrother Farbe durchlassen. Die Alkalisalze sind äusserst leicht löslich und krystallisiren nur bei freiwilligem Verdunsten ihrer Lösungen in graugrünen Nadeln, welche in wenig Wasser mit violetter Farbe zerfliessen. Ihre Lösungen geben mit Baryum- und Silbersalzen unlösliche, dunkelviolette Niederschläge der betreffenden Metallverbindungen des Chinons. Sehr charakteristisch und durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist das Anilinsalz, welches auf Zusatz eines kleinen Anilinüberschusses zu einer siedenden alkoholischen Lösung des Chinons sofort in prachtvoll ausgebildeten violetten, rhombisch begrenzten Täfelchen auskrystallisirt und in kaltem Alkohol nahezu unlöslich ist. Seine Lösung in siedendem Alkohol ist violett. Kocht man dieses Salz einige Zeit mit überschüssigem Anilin und wenig Alkohol, so geht die Farbe in Grün über, indem zunächst ein Mono- und dann ein Dianilid des Chinons entsteht. Zur Darstellung des Anilidooxychloräthoxychinons



wird die mit überschüssigem Anilin versetzte alkoholische Chinonlösung bis zur beginnenden Grünfärbung eingedampft. Man verdünnt mit Wasser, säuert mit Salzsäure an, filtrirt den Niederschlag ab, zieht denselben mit ganz verdünnter Ammoniakflüssigkeit aus, welcher das Monanilid mit grüner Farbe auflöst, während ein grünes Krystallpulver des Dianilids zurückbleibt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Filtrat fällt das Monanilid in dunkelblauen Nadeln mit stahlblauem Reflex aus, welche aus 50 procent. Alkohol umkrystallisirt werden. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

	Ber. f. $C_{14}H_{12}NClO_4$:	Gefunden:
Cl	12,09	12,50 %.

Leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit ultramarinblauer Farbe. Schmilzt unter vollständiger Zersetzung unscharf gegen 180°. Leicht löslich in Ammoniak und verdünnten Alkalien unter Salzbildung. Lässt man die ammoniakalische Lösung verdunsten, so erhält man rostbraune Nadeln des Ammonsalzes, die sich in Wasser mit grüner Farbe leicht auflösen.

Die früher[1]) beschriebenen Aether der Chloranilsäure dokumentiren sich unter Anderem dadurch als echte Chinonderivate, dass sie sich glatt mit den zugehörigen Hydrochinonen im molekularen Verhältniss zu Chinhydronen vereinigen, welche sich durch ihre prachtvolle Farbe und hervorragende Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

Tetrachlortetramethoxychinhydron krystallisirt nahezu quantitativ in prächtig rubinrothen Tafeln und Säulen, mit schwach grünem Metallglanz aus, wenn man gleiche Moleküle Chloranilsäuredimethyläther und Hydrochloranilsäuredimethyläther zusammen in einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Eisessig siedend löst und erkalten lässt. In Lösung ist es, wie die meisten Chinhydrone, vollkommen in seine Componenten gespalten, da diese die Farbe des Chinons zeigt und es macht einen überraschenden Eindruck, aus der hellrothgelben Lösung die fast undurchsichtigen tiefrothen Krystalle anschiessen zu sehen.

Tetrachlorteträthoxychinhydron, in ganz entsprechender Weise aus den Aethyläthern dargestellt, bildet dunkelblutrothe, nicht metallglänzende, zolllange Nadeln. Dieselben spalten sich so leicht in die Componenten, dass sie nur aus vollständig erkalteten Lösungen erhalten werden, indem aus lauwarmen Lösungen die Componenten einzeln auskrystallisiren.

Aachen, anorg. Laboratorium der Techn. Hochschule, im Januar 1891.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 365.

Ueber Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen und Saffraninen;

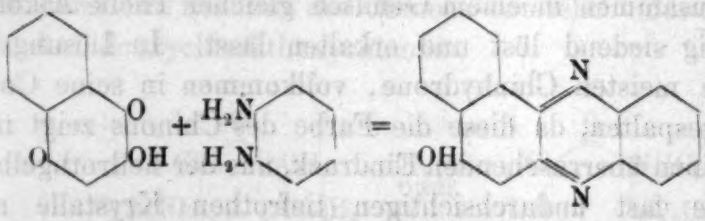
von

F. Kehrmann und **J. Messinger.**

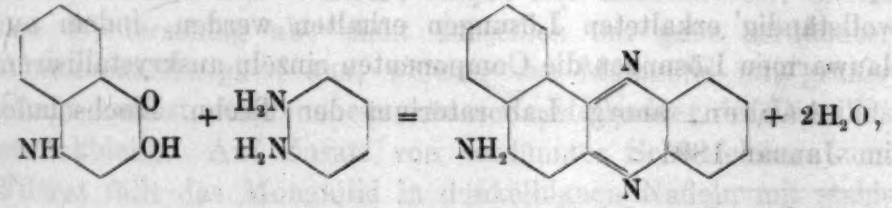
(Mittheilung aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.)

Vor einem halben Jahre[1]) hat der Eine von uns eine einfache und glatt verlaufende Bildungsweise von Hydroxyl- und Amidoderivaten der Azine, die von O. N. Witt mit den Namen Eurhodole und Eurhodine belegt worden sind, mitgetheilt, welche auf der Einwirkung von Oxychinonen auf Orthodiamine beruht.

So entsteht z. B. aus Oxy-α-naphtochinon und o-Phenylendiamin nach der Gleichung:



wahrscheinlich unter gleichzeitigem Platzwechsel des Hydroxylwasserstoffs des Oxychinons ein α-Oxy-$\alpha\beta$-naphtophenazin, während aus Oxynaphtochinonimid und o-Phenylendiamin nach der Gleichung:



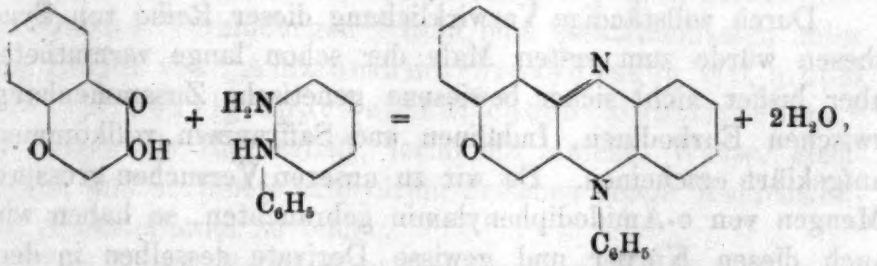
in analoger Weise das entsprechende Eurhodin, das α-Amido-$\alpha\beta$-naphtophenazin gebildet wird. Beide oben genannten Azinderivate sind auf einem andern Wege kürzlich auch von

[1]) Ber. **23**, 2446.

Fischer und Hepp[1]) dargestellt und beschrieben worden.

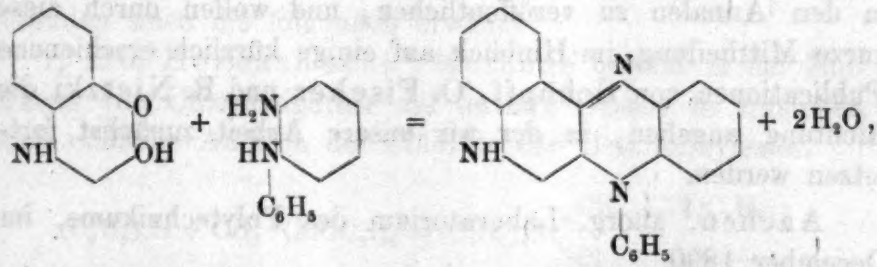
Bei weiterer Verfolgung des den aufgefundenen Reactionen zu Grunde liegenden Gedankenganges haben wir die Beobachtung gemacht, dass monalkylirte o-Diamine ebenfalls auf Oxychinone zu reagiren vermögen, und dass dabei Indulinderivate erhalten werden.[2])

Unter anderm entsteht so aus Oxynaphtochinon und Phenyl-o-phenylendiamin nach der Gleichung:



Rosindon

das vor einiger Zeit von O. Fischer und Ed. Hepp[3]) aus dem Rosindulin dargestellte Rosindon[2]), während, wie wir neuerdings gefunden haben, aus Oxynaphtochinonimid und Phenyl-o-phenylendiamin nach der Gleichung:



Rosindulin

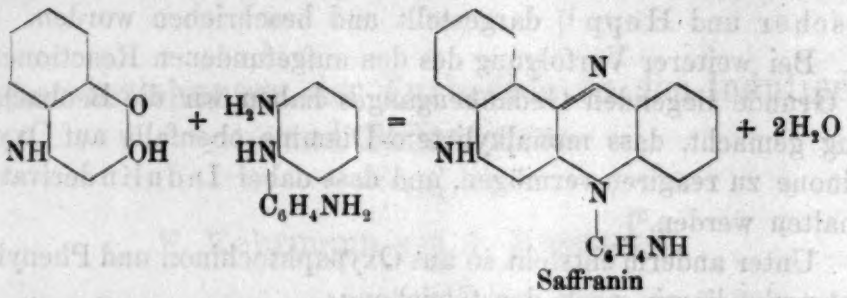
das Rosindulin selbst gebildet wird. Wir sind ferner damit beschäftigt, das p-Amidophenyl-o-phenylendiamin, welches wir aus p-Amidoacetanilid und o-Bromnitrobenzol durch Reduction und Verseifung erhalten haben, mit Oxynaphtochinon und dessen Imid zu condensiren, um so vielleicht nach der Gleichung:

---

[1]) Ber. 23, 846.

[2]) Siehe Tageblatt der 63. Naturforscher-Versammlung in Bremen

[3]) Ann. Chem. 256, 233.



Saffranin

direct zu einem Saffranin zu gelangen.

Durch vollständige Verwirklichung dieser Reihe von Synthesen würde zum ersten Male der schon lange vermuthete, aber bisher nicht sicher bewiesene genetische Zusammenhang zwischen Eurhodinen, Indulinen und Saffraninen vollkommen aufgeklärt erscheinen. Da wir zu unseren Versuchen grössere Mengen von o-Amidodiphenylamin gebrauchten, so haben wir auch diesen Körper und gewisse Derivate desselben in den Kreis der Untersuchung gezogen und unter anderm auch das Studium des kürzlich von M. Schöpff[1]) flüchtig erwähnten Oxydationsproduktes des Phenyl-o-phenylendiamins aufgenommen.

Wir gedenken die Einzelheiten dieser Arbeit, welche demnächst zu einem vorläufigen Abschluss gelangen wird, später in den Annalen zu veröffentlichen, und wollen durch diese kurze Mittheilung, im Hinblick auf einige kürzlich erschienene Publicationen von Schöpff, O. Fischer und R. Nietzki die Richtung angeben, in der wir unsere Arbeit zunächst fortsetzen werden.

Aachen, anorg. Laboratorium des Polytechnikums, im December 1890.

[1]) Ber. 23, 1843.

Ueber Betaïne von Pyridinbasen;

von

Martin Krüger.

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Berlin.)

Die in der organischen Chemie mit dem Namen „Betaïne" bezeichneten Verbindungen[1]) kann man zusammenfassen unter dem Begriff von „Ammoniumhydroxydbasen mit einem eine Carboxylgruppe enthaltenden Substituenten." Sie haben die Eigenschaft, leicht ein Molekül Wasser abzuspalten und so innere Anhydride zwischen einem Kohlenstoff- und Stickstoffatom zu bilden.

Der Name „Betaïne" ist für diese eigenthümliche Gruppe von Stickstoffverbindungen zuerst von J. W. Brühl[2]) vorgeschlagen und von dem von Scheibler in der Beta vulgaris gefundenen Betaïn entlehnt.[3]) Der erste Repräsentant dieser Körperclasse, das Triäthylglycocoll, ist von A. W. von Hofmann[4]) entdeckt.

Von den allgemeinen zur Bildung von Betaïnen führenden Methoden seien die folgenden erwähnt:

1. Die Hofmann'sche[5]) Methode besteht in der Einwirkung von Chloressigäther auf tertiäre Basen; es entstehen durch einfache Additon die Chloride der Betaïnäthylester.

$$(C_2H_5)_3N + \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}} . COOC_2H_5 = (C_2H_5)_3N\begin{matrix}\diagup CH_2 . COOC_2H_5 \\ \diagdown Cl\end{matrix}.$$

2. Nach der Liebreich'schen[6]) Methode behandelt man die tertiären Basen mit Chloressigsäure bei höheren Temperaturen; es entstehen die Chlorhydrate der Betaïne.

---

[1]) Eine vorläufige Mittheilung der vorliegenden Arbeit ist Ber. 23, 2608–2610 erschienen.

[2]) Ber. 9, 34. [3]) Das. 3, 155.

[4]) und [5]) Jahresb. d. Chem. 1862, S. 333.

[6]) Ber. 2, 12.

$$(CH_3)_3N + ClCH_2 . COOH = (CH_3)_3N\begin{matrix}CH_2 . COOH\\ Cl\end{matrix}.$$

3. Die Griess'sche[2]) Methode. P. Griess lässt auf Amidosäuren der Fett-, wie der aromatischen Reihe Methyljodid in methylalkoholischer Lösung, welche durch Aetzkali stets alkalisch gehalten wird, einwirken und erhält nach Uebersättigung der Reactionsgemische mit Jodwasserstoffsäure die Jodhydrate der Betaïne.

$$NH_2 . CH_2 . COOH + 3CH_3J + 3KOH$$
$$= [(CH_3)_3N . CH_2 . COO . KJ + 2H_2O] + 2KJ + H_2O.$$

4. Die Kraut'sche[3]) Methode besteht in der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silbersalze der Amidosäuren; die Endprodukte der Reaction sind Jodide der Betaïnalkylester.

$$3NH_2 . CH_2 . COOAg + 4CH_3J = (CH_3)_3N\begin{matrix}CH_2 . COOCH_3\\ J\end{matrix} + 3AgJ$$
$$+ 2NH_2 . CH_2 . COOH.$$

Die Methoden 1. und 2. beruhen demnach auf der Addition von chlorirten Säuren, resp. chlorirten Säureestern zu tertiären Basen, die Methoden 3. und 4. auf der vollständigen Substitution von Amidosäuren durch Alkyle. Nach den Methoden 2. und 3. erhält man Salze der Betaïne, während die Methoden 1. und 4. zur Bildung der Chloride, resp. Jodide von Betaïnalkylestern führen.

Diese Ester gehen übrigens, wie A. W. von Hofmann und später Kraut nachgewiesen haben, beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd unter Abspaltung von Silberchlorid, resp. Silberjodid und Alkohol in die entsprechenden Betaïne über:

$$(C_2H_5)_3N\begin{matrix}CH_2 . COOC_2H_5\\ Cl\end{matrix} + AgOH = (C_2H_5)_3N . CH_2 . COO + AgCl$$
$$+ C_2H_5(OH).$$

---

[1]) Ber. 6, 586; 7, 39; 8, 1406; 12, 2307.
[3]) Ann. Chem. 182, 172—180.

Von den genannten Methoden sind, wie erwähnt, nur die Hofmann'sche und die Liebreich'sche der Anwendbarkeit auf tertiäre Basen fähig und wegen der guten Ausbeute, die sie liefern, zur Darstellung von Betaïnen in vorzüglicher Weise geeignet. Sie sind deshalb schon von verschiedenen Seiten zur Untersuchung dieser Gruppe von Körpern benutzt.

So hat v. Gerichten[1]) mit Hilfe der Liebreich'schen Synthese die Betaïne des Pyridins und Chinolins, Aimé Pictet[2]) das des β-Lutidins dargestellt.

Die Hofmann'sche Methode hat Rhoussopoulos[3]) zur Gewinnung des Chinolinbetaïnäthylesters angewendet und nachgewiesen, dass auch aus dessen Chlorid durch Silberoxyd Chinolinbetaïn entsteht. Die Bildung des Betaïnäthylesters und seine Zersetzung in Betaïn erfolgt nach ähnlichen Formeln, wie sie beim Triäthylamin angegeben sind.

Uebrigens sind vom Pyridin noch andere Betaïne bekannt, welche sich dadurch wesentlich von dem v. Gerichten dargestellten unterscheiden, dass sie die Carboxylgruppe im Pyridinkern enthalten, wie z. B. das Nicotinsäuremethylbetaïn oder Trigonellin:

$$C_5H_4(COOH)N\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} = C_5H_4(CO)N\begin{matrix}CH_3\\O\end{matrix} + H_2O.$$

Doch wird im folgenden von solchen Betaïnen nicht die Rede sein, da die zu ihrer Darstellung führenden Methoden mit den hier zu untersuchenden Synthesen nicht in Verbindung stehen.

Von den beiden bisher mit Hilfe der Liebreich'schen Reaction erhaltenen Betaïnen von Pyridinbasen ist nur das Pyridinbetaïn näher untersucht; doch sind auch von diesem an Verbindungen nur das Chlorhydrat, dessen Platin- und Golddoppelsalz, sowie die freie Base bekannt. Ausserdem hat v. Gerichten sein Verhalten gegen Säuren und Alkalien, seine Zersetzung bei höherer Temperatur untersucht und einige Reactionen angegeben, auf welche ich später zurückkommen werde.

---

[1]) Ber. 15, 1251.

[2]) Compt. rend. 95, 300 u. Ber. 15, 2377 Ref.

[3]) Ber. 15, 2006.

Die vorliegende Arbeit hat daher den Zweck, die weiteren Eigenschaften des Pyridinbetaïns kennen zu lernen, um aus dessen Verhalten neue Gesichtspunkte über die Reactionsfähigkeit der Betaïne von Pyridinbasen überhaupt zu gewinnen. Ferner soll die Anwendbarkeit der beiden Methoden von Hofmann und von Liebreich noch für einige andere Pyridinbasen erprobt werden; ich wählte zu diesem Zweck das β-Picolin und das Aethylpiperidin.

Kapitel I. Pyridinbetaïn.

I. Pyridinbetaïnäthyläther.

Da das Pyridinbetaïn bisher nur durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Pyridin erhalten war, so versuchte ich zunächst zur Vervollständigung seiner Darstellungsmethoden eine Synthese desselben mit Hilfe der Hofmann'schen Reaction.

Ich liess daher Pyridin und Chloressigsäureäthyläther im Verhältniss ihrer Molekulargewichte bei Zimmertemperatur auf einander einwirken. Das Gemisch, welches sich allmählich gelbroth färbt, zeigt schon nach kurzer Zeit krystallinische Ausscheidung und nach mehreren Tagen erstarrt es vollständig zu einer harten Krystallmasse, aus derben und grossen Krystallen bestehend, die sehr fest an den Wandungen des Kolbens haften und nur schwer aus demselben herausgebracht werden können. Bei späteren Versuchen liess ich daher das Reactionsgemisch in einer Porzellanschale über Aetzkali stehen.

Die so erhaltene Verbindung, das Chlorid des Pyridinbetaïnäthyläthers, $C_5H_5N.\begin{cases}CH_2.COOC_2H_5\\Cl\end{cases}$, ist in Wasser, Alkohol und Chloroform ausserordentlich leicht löslich, so dass es nicht gelingt, sie aus diesen Lösungsmitteln umzukrystallisiren oder aus alkoholischer Lösung durch Aether, in welchem dieselbe unlöslich ist, zu fällen. An der Luft zerfliesst die Verbindung schon nach kurzer Zeit. Um sie möglichst rein zu erhalten, wurde die Krystallmasse unter Aether zerrieben und so lange mit demselben extrahirt, bis nichts mehr aufgenommen wurde. Sie wurde auf diese Weise als ein rosa gefärbtes Krystallpulver erhalten.

Die Analyse ergab einen Gehalt von 17,31 %, 17,15 % und 17,23 % Cl, während für die Formel $C_5H_5N\langle^{CH_2 . COOC_2H_5}_{Cl}$ berechnet ist: 17,62 % Cl.

Auf einem Uhrglase erhitzt, ist der Körper schon bei 100° zu einer gelbrothen, angenehm riechenden Flüssigkeit geschmolzen, welche bei 110°—115° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung sich zersetzt; zugleich tritt Geruch nach Pyridin auf.

Das Chlorid des Pyridinbetaïnäthylesters hat grosse Neigung mit Salzen von Schwermetallen gut krystallisirende, luftbeständige Doppelsalze zu bilden, mit deren Hilfe es leicht gelingt, es aus seinen wässrigen oder alkoholischen Lösungen auszufällen.

Das Platindoppelsalz, $(C_9H_{12}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$, fällt aus der wässrigen Lösung des Aethyläthers auf Zusatz von Platinchlorid als gelber Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in orangerothen und glänzenden rhombischen Blättchen sich ausscheidet. Dieselben zeigen fast stets parallel zur einen Diagonale Streifung und sind nach dieser Richtung leicht spaltbar. Unter dieser Annahme wenigstens erklären sich die mannigfaltigen, unvollständig ausgebildeten Krystalle sehr leicht.

Die Verbindung ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und zersetzt sich bei 213°.

Analyse:

1. 0,3664 Grm. Substanz gaben 0,0964 Grm. Pt.
2. 0,2015 Grm. Substanz gaben 0,2138 Grm. CO_2 u. 0,0645 Grm. H_2O.

	Ber. für obige Formel:	Gefunden:
C	29,22	28,94 %
H	3,25	3,56 „
Pt	26,28	26,31 „

Golddoppelsalz, $C_9H_{12}NO_2Cl . AuCl_3$. Versetzt man eine wässrige Lösung des Chlorides vom Pyridinbetaïnäthylester mit Goldchlorid, so entsteht sofort ein gelber Niederschlag, der aus heissem Wasser in gelben, dünnen Blättchen von unregelmässiger Gestalt auskrystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 117°, zerfliesst jedoch schon in kochendem Wasser zu gelben, öligen Tropfen, welche beim Erkalten der Flüssig-

keit wieder erstarren. In heissem Wasser ist sie leicht löslich, schwieriger in kaltem.

Analyse:

0,3521 Grm. Substanz gaben 0,1374 Grm. Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au	38,97	39,02 %.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_9H_{12}NO_2Cl.HgCl_2$, wird durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Betaïnesterchlorides mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid als weisser Niederschlag erhalten, der beim Umkrystallisiren aus Wasser in mikroskopischen, langgestreckten, vierseitigen Prismen niederfällt. Es schmilzt bei 124°—125°, ist in Wasser und in heissem, wässrigen Alkohol leicht löslich.

Analyse:

0,3562 Grm. Substanz gaben 0,1748 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	42,33	42,30 %.

Mit Cadmiumchlorid bildet das Chlorid des Pyridinbetaïnäthylesters zwei Doppelsalze.

1. Cadmiumdoppelsalz, $C_9H_{12}NO_2Cl.CdCl_2$. Vermischt man die wässrigen Lösungen der beiden Componenten, welche ungefähr im Verhältniss ihrer Molekulargewichte abgewogen sind, mit einander, so entsteht zunächst kein Niederschlag; fügt man aber zu der Flüssigkeit so lange absoluten Alkohol hinzu, bis die jedesmal entstehende Trübung beim Umschütteln eben noch verschwindet, so scheidet sich nach längerem Stehen eine in glänzenden, langen Nadeln krystallisirende Verbindung aus, welche bei 141° zu einer weissen, undurchsichtigen Masse zusammensickert; die Verbindung ist in Wasser, wie in heissem Alkohol leicht, in Aether unlöslich.

Analyse:

1. 0,2111 Grm. Substanz gaben 0,2164 Grm. CO_2 u. 0,0620 Grm. H_2O.
2. 0,1690 Grm. Substanz gaben 0,0633 Grm. CdS (bei 100° getrocknet).

	Berechnet:	Gefunden:
C	28,09	27,96 %
H	3,12	3,26 „
Cd	29,13	29,13 „.

Das zweite Cadmiumdoppelsalz,

$$(C_9H_{12}NO_2Cl)_2 . CdCl_2,$$

fällt aus heiss gesättigter, wässrig alkoholischer Lösung der beiden Bestandtheile — Aethylester zu Cadmiumchlorid, wie 2:1 Moleküle — beim Erkalten in glasglänzenden, rhombischen Blättchen aus. Es schmilzt bei 107° und verhält sich gegen Lösungsmittel, wie das erste Doppelsalz; in absolutem Alkohol erhitzt, schmilzt es zu öligen Tropfen, löst sich auf Zusatz von wenig Wasser leicht auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder in derselben Form ab.

Analyse:

1. 0,3058 Grm. Säbstanz gaben 0,4101 Grm. CO_2 u. 0,1172 Grm. H_2O.
2. 0,4148 Grm. Substanz gaben 0,1014 Grm. CdS.

	Berechnet:	Gefunden:
C	36,86	36,57 %
H	4,10	4,26 „
Cd	19,11	19,01 „.

Zersetzung des Chlorides vom Pyridinbetaïnäthylester durch Silberoxyd.

Die wässrige Lösung des Chlorides vom Pyridinbetaïnäthylester wird mit frisch gefälltem Silberoxyd so lange digerirt, bis der Niederschlag von Silberchlorid durch überschüssiges Oxyd schwach braun gefärbt ist. Es ist besser die Salzsäure in der Kälte zu fällen, da hierbei die freie Base nur wenig zersetzt wird. Das Filtrat, welches geringe Mengen von Silberoxyd gelöst hat, wird zunächst auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sich die Flüssigkeit allmählich dunkelbraun färbt und einen Niederschlag absetzt, der das in Lösung gegangene Silberoxyd und in Folge theilweiser Zersetzung der freien Base, welche sich auch durch den Geruch nach Pyridin zu erkennen giebt, etwas Kohle enthält. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade wird die Flüssigkeit über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet, und dem Rückstand durch Extrahiren mit heissem, absolutem Alkohol die freie Base entzogen, welche nach dem Abfiltriren des kohligen Niederschlages sich in glasglänzenden, rhombischen Blättchen aus dem Filtrate ausscheidet.

Auf 100° erhitzt giebt die Base leicht ein Molekül Wasser ab, auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol kann sie wasserfrei erhalten werden.

Analyse:

1. 0,2737 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,6124 Grm. CO_2 und 0,1284 Grm. H_2O.
2. 0,2906 Grm. desgl. gaben 25,6 Ccm. N bei 13,5° u. 768,5 Mm. Bar.

	Ber. für $C_5H_5N.CH_2.COO$:	Gefunden:
C	61,31	61,02 %
H	5,11	5,21 „
N	10,22	10,50 „.

Es wird demnach aus dem Chlorid des Pyridinbetaïnäthylesters ebenso, wie bei den entsprechenden Verbindungen des Triäthylamins und Chinolins unter Abspaltung von Alkohol eine Base freigemacht, deren Identität mit dem von v. Gerichten erhaltenen Pyridinbetaïn durch die Eigenschaften ihres salzsauren Salzes und dessen Platinsalzes erwiesen wurde.

Die zur Bildung des Pyridinbetaïns führende Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_5H_5N\begin{matrix}CH_2.COOC_2H_5\\Cl\end{matrix} + AgOH = C_5H_5N.CH_2.COO + AgCl + C_2H_5(OH).$$

Während also der Aethyläther des Pyridinbetaïns in freiem Zustande nicht existirt, giebt er mit Säuren gut krystallisirende Salze, welche sich durch ihre ausserordentliche Löslichkeit in Wasser und Alkohol auszeichnen. Ausser dem direct nach der Hofmann'schen Methode erhaltenen Chlorid, habe ich noch das salpetersaure Salz desselben dargestellt.

Nitrat des Pyridinbetaïnäthylesters. Fällt man aus der wässrigen Lösung des Chlorides die Salzsäure durch Silbernitrat genau aus, so bleibt nach dem Verdunsten des Filtrates über Schwefelsäure eine krystallinische, sehr hygroskopische Verbindung. Ihre alkoholische Lösung wird durch Aether stark getrübt und scheidet nach einiger Zeit mikroskopisch kleine Krystalle aus.

Analyse:

1. 0,2622 Grm. Substanz gaben 0,4538 Grm. CO_2 u. 0,1288 Grm. H_2O.
2. 0,2312 Grm. Substanz gaben 0,3995 Grm. CO_2 u. 0,1140 Grm. H_2O.
3. 0,3560 Grm. Substanz gaben 38,7 Ccm. N bei 18° u. 757 Mm. Bar.

	Ber. für $C_5H_5N\begin{matrix}CH_2.COO.C_2H_5\\NO_3\end{matrix}$:	Gefunden:		
C	47,37	47,20	47,13 %	
H	5,26	5,46	5,48 „	
N	12,28	12,50 %	—	.

II. Neutrale Salze und Doppelsalze des Pyridinbetaïns.

Zur weiteren Untersuchung des Pyridinbetaïns wurde eine grössere Menge seines salzsauren Salzes nach der Vorschrift von v. Gerichten[1]) dargestellt.

„10 Grm. Pyridin werden mit 20 Grm. Chloressigsäure vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt; es bildet sich allmählich ein dunkelgelber Syrup, der bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade zu schönen, weissen, flachen Nadeln erstarrt. Nach dem Absaugen der Mutterlauge werden dieselben mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. So dargestellt bildet das Pyridinbetaïnchlorhydrat, $C_5H_5N\begin{matrix}CH_2 . COOH\\Cl\end{matrix}$, grosse, farblose, glasglänzende, rhombische Krystalle."

Ueber die Eigenschaften des salzsauren Salzes giebt v. Gerichten ferner an: Es löst sich in Wasser und heissem Alkohol leicht, schwerer in kaltem, ist unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung reagirt sauer; beim Erhitzen mit Natronlauge wird die Flüssigkeit gelb, dann braun, und zugleich wird Pyridin frei. Eine concentrirte Lösung giebt mit Bromwasser Fällung eines Bromids. Es zersetzt sich bei 202°—205° theilweise in Pyridin, Kohlensäure und Methylchlorid nach der Gleichung:

$$C_5H_5N\begin{matrix}CH_2 . COOH\\Cl\end{matrix} = C_5H_5N + CO_2 + CH_3Cl.$$

Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° tritt langsam Zersetzung ein unter Abspaltung von Kohlensäure.

Das Platinsalz krystallisirt in derben, orangerothen Krystallen; den Schmelzpunkt fand ich zu 211°. Das von Jahns[2]) dargestellte Goldsalz schmilzt bei 165°.

Die freie Base, von v. Gerichten gefunden, krystallisirt in rhombischen Blättchen und beginnt bei 150° sich zu zersetzen unter Bildung einer kohligen Masse und eines basischen Destillates.

Ueber das Verhalten des Pyridinbetaïns zu Alkaloïdre-

[1]) Ber. 15, 1251. [2]) Das. 20, 2841.

gentien fand ich folgendes: es giebt in verdünnter, wässriger Lösung mit Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure weisse, resp. gelblich-weisse Niederschläge, welche im Ueberschuss der Säuren leicht löslich sind. Kaliumquecksilberjodid erzeugt einen gelblich-weissen, zu öligen Tropfen zusammenfliessenden Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich. Jod in Jodkalium giebt eine dunkelrothbraune Trübung, Kaliumwismuthjodid einen krystallinischen Niederschlag, auf welchen ich später zurückkommen werde. Gerbsäure erzeugt keine Fällung.

Bromwasserstoffsaures Pyridinbetaïn, $C_7H_7NO_2 . HBr$.

Zur Darstellung desselben dampft man eine wässrige Lösung der freien Base mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure möglichst weit auf dem Wasserbade ein, versetzt die in der Kälte zu einem Krystallbrei erstarrende syrupöse Flüssigkeit zur vollständigen Ausscheidung des Salzes mit Alkohol und Aether, filtrirt und krystallisirt den Rückstand aus wässrigem Alkohol um. Das Bromhydrat fällt in matten, rhombischen Blättchen aus, welche fast stets eine der Rippung von Laubblättern sehr ähnliche Streifung zeigen. Es zersetzt sich bei 198°—200° unter reichlicher Gasentwicklung.

Analyse:

1. 0,4090 Grm. Substanz gaben AgBr (bei 100° auf gewogenem Filter bestimmt) = 0,3520 Grm.
2. 0,2752 Grm. Substanz gaben 0,3881 Grm. CO_2 u. 0,0964 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_7H_7NO_2 . HBr$:	Gefunden:
C	38,53	38,46 %
H	3,67	3,89 „
Br	36,70	36,62 „.

Salpetersaures Pyridinbetaïn, $C_7H_7NO_2 . HNO_3$. Die wässrige Lösung des Pyridinbetaïnchlorhydrates wird mit der genau berechneten Menge Silbernitrats versetzt; nach dem Abfiltriren vom Silberchloridniederschlage wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, und die beim Erkalten der conc. Lösung sich ausscheidende Krystallmasse aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Aus dieser Lösung fällt das salpetersaure Salz in glasglänzenden, farblosen Blättchen, welche bei 145° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

1. 0,2233 Grm. Substanz gaben 0,3431 Grm. CO_2 u. 0,0860 Grm. H_2O.
2. 0,2167 Grm. Substanz gaben 27,4 Ccm. N bei 22,6° u. 759 Mm. Bar.
3. 0,2679 Grm. Substanz gaben 33,1 Ccm. N bei 19,4° u. 762 Mm. Bar.

	Ber. für $C_7H_7NO_2 . HNO_3$:	Gefunden:
C	42,00	41,90 %
H	4,00	4,28 „
N	14,00	14,25 %—14,21 %.

Das schwefelsaure Pyridinbetaïn,

$(C_7H_7NO_2)_2 . H_2SO_4$,

aus Pyridinbetaïnchlorhydrat und Silbersulfat dargestellt, wird in gleicher Weise, wie das salpetersaure Salz, aus dem Filtrate vom Silberchloridniederschlage gewonnen. Es krystallisirt gleichfalls in farblosen und glasglänzenden Blättchen, welche sich bei 175° zersetzen.

Analyse:

1. 0,2233 Grm. Substanz gaben 0,3688 Grm. CO_2 u. 0,0901 Grm. H_2O.
2. 0,2758 Grm. Substanz gaben 19,4 Ccm. N bei 20° u. 759,5 Mm. Bar.
3. 0,4081 Grm. Substanz gaben 0,2548 Grm. $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_5H_5N.CH_2.COO)_2 . H_2SO_4$:	Gefunden:
C	45,16	45,04 %
H	4,30	4,48 „
N	7,53	7,68 „
SO_3	21,51	21,44 „.

Die bisher behandelten Salze des Pyridinbetaïns zeigen in wässriger Lösung saure Reaction; sie sind in Wasser und in heissem Alkohol leicht, in kaltem, absolutem Alkohol schwerer löslich, unlöslich in Aether. Sehr gut gelingt es auch, dieselben aus ihren alkoholischen Lösungen durch Aether auszufällen: aus conc. Lösungen scheiden sie sich dann sofort in Krystallform ab, in verdünnten erzeugt Aether zunächst eine milchige Trübung, welche nach längerem Stehen sich als weisses Krystallpulver zu Boden setzt.

Pyridinbetaïnchromat, $C_5H_5N.CH_2.COO.CrO_3$. Versetzt man eine ziemlich concentrirte, wässrige Lösung von Pyridinbetaïn mit Chromsäure, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar, scheidet aber nach kurzer Zeit einen gelben, krystallinischen Niederschlag aus. Die Krystalle sind schwach glänzend und

von wetzsteinähnlicher Form. Von Spitze zu Spitze verlaufen an beiden Seiten dunkle, nach der Mitte der Krystalle sich verbreiternde Streifen, welche zwischen sich eine schmale, hellgelbe Linie freilassen. Die Verbindung löst sich in heissem Wasser leicht, in kaltem schwieriger, scheidet sich aus der heissen Lösung häufig in rothen, harten Krusten ab. Im directen Sonnenlicht färbt sie sich grünlichbraun; bei etwa 163° im Röhrchen erhitzt, beginnt sie sich braun zu färben, die Farbe wird allmählich dunkler und schliesslich schwarz. Beim schnellen Erhitzen verpufft sie bei etwa 166° unter Feuerscheinung, doch hängt die Entzündungstemperatur von der mehr oder minder schnellen Erwärmung ab.

Auf dem Platinblech sehr vorsichtig erhitzt, zerstäubt sie unter prächtigem Funkensprühen, während sie bei rascherem Erwärmen verpufft und fein vertheiltes, äusserst lockeres Chromoxyd zurücklässt.

Dieser Eigenschaften wegen ist eine Chrombestimmung durch Glühen der Verbindung für sich nicht möglich; dieselbe wird am einfachsten in der Weise ausgeführt, dass man das Chromat mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhört und die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hat. Darauf verdampft man die Schwefelsäure und glüht den Rückstand, zuletzt über dem Gebläse, bis zum constanten Gewicht. Die Resultate fallen etwas zu hoch aus.

Ob man bei der Darstellung der Verbindung das Betaïn oder die Chromsäure im Ueberschuss anwendet, hat auf die Zusammensetzung derselben keinen Einfluss. Auch bei Einwirkung von 1 Mol. Kaliumchromat auf 2 Mol. Pyridinbetaïnchlorhydrat wird dasselbe Salz erhalten.

Analyse:

Chromsäure im Ueberschuss. (1. Präparat.)

1. 0,2374 Grm. Substanz gaben 0,3073 Grm. CO_2 u. 0,0710 Grm. H_2O.
2. 0,4143 Grm. Substanz gaben 0,1336 Grm. Cr_2O_3.
3. 0,4524 Grm. Substanz gaben 0,1468 Grm. Cr_2O_3.
4. 0,3774 Grm. Substanz gaben 0,1227 Grm. Cr_2O_3.

(2. Präparat.)

1. 0,2797 Grm. Substanz gaben 0,3648 Grm. CO_2 u. 0,0796 Grm. H_2O.
2. 0,2608 Grm. gaben 0,3402 Grm. CO_2.
3. 0,4222 Grm. Substanz gaben 0,1365 Grm. Cr_2O_3.

Ueberschüssiges Betaïn. (3. Präparat.)

1. 0,2110 Grm. Substanz gaben 0,2743 Grm. CO_2 u. 0,0620 Grm. H_2O.
2. 0,4020 Grm. Substanz gaben 0,1288 Grm. Cr_2O_3.

Aus Kaliumchromat und Betaïnchlorhydrat. (4. Präparat.)

0,3738 Grm. Substanz gaben 0,1210 Grm. Cr_2O_3.

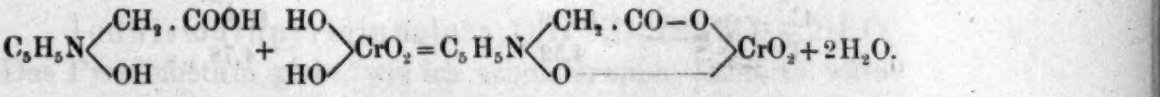
Berechnet für $C_7H_7NO_2 . CrO_3$:

C	35,44 %
H	2,95 „
Cr	21,94 „.

Gefunden:

		1.			2.		3.	4.
C	35,30	—	—		35,57	35,58	35,45 %	—
H	3,32	—	—		3,16	—	3,27 „	—
Cr	22,06	22,20	22,25		22,12	—	21,92 „	22,15 %.

Analog den vorher erwähnten Salzen des Pyridinbetaïns mit anorganischen Säuren, gegen welche sich dasselbe wie eine einsäurige Base verhält, sollte man unter Berücksichtigung der starken Neigung der Chromsäure, saure sowohl wie neutrale Salze zu bilden, die beiden folgenden Verbindungen erwarten: $C_7H_7NO_2 . H_2CrO_4$ und $(C_7H_7NO_2)_2 . H_2CrO_4$. In dem erhaltenen Pyridinbetaïnchromat ist aber stets nur 1 Mol. Betaïn mit 1 Mol. Chromsäure verbunden; beide sind überdies in Form ihrer Anhydride vorhanden. Von einer Molekularverbindung kann, da die Bildung des Salzes sich in wässriger Lösung vollzieht, nicht die Rede sein; es wäre sonst der Austritt eines Moleküles Wasser aus der Chromsäure nicht zu verstehen. Es muss vielmehr in der Constitutionsformel der Verbindung eine chemische Bindung ihrer Bestandtheile angenommen werden, wie sie durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



In diese Reaction greift das Pyridinbetaïn als eine zweisäurige Base ein und nimmt dadurch vor allen anderen Säuren der Chromsäure gegenüber eine besondere Stellung ein.

Pikrinsaures Pyridinbetaïn,

$C_7H_7NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

Giesst man in die heisse, alkoholische Lösung von Pyridinbetaïn eine gleichfalls alkoholische Lösung von Pikrinsäure,

so entsteht ein gelber Niederschlag, und beim Umschütteln der Flüssigkeit erstarrt dieselbe zu einem weichen Krystallbrei, welcher auf Zusatz von Wasser und durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. Das beim Erkalten ausfallende Pikrat wurde mehrmals aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. So dargestellt ist es eine gelbe, krystallinische Verbindung von schwachem Glanze. Die Krystalle erscheinen als mikroskopisch kleine, vierseitige Prismen mit je einer schiefliegenden Endfläche; sie schmelzen bei 142°—143°.

Analyse:

1. 0,2585 Grm. Substanz gaben 0,4018 Grm. CO_2 u. 0,0710 Grm. H_2O.
2. 0,2222 Grm. Substanz gaben 29,45 Ccm. N bei 16,8° u. 747 Mm. Bar.

	Ber. für $C_7H_7NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$:	Gefunden:
C	42,62	42,39 %
H	2,73	3,05 „
N	15,30	15,12 „.

Mit Essigsäure und Benzoësäure geht das Pyridinbetaïn keine Verbindungen ein.

Dampft man nämlich Pyridinbetaïn mit überschüssiger Essigsäure auf dem Wasserbade ein, so geht die Essigsäure mit den Wasserdämpfen vollkommen weg. Der aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Rückstand zeigt dieselben Krystalle, wie das Pyridinbetaïn, nimmt bei 100° getrocknet um ein Molekül Wasser ab und enthält die für Betaïn berechneten Mengen an Kohlenstoff und Wasserstoff.

Analyse:

0,2491 Grm. Substanz nahmen bei 100° um 0,0295 Grm. ab; der Rückstand gab 0,4915 Grm. CO_2 und 0,1071 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_7H_7NO_2 . H_2O$:	Gefunden:
H_2O	11,61	11,84 %
C	54,19	53,81 „
H	4,52	4,78 „.

Beim Umkrystallisiren eines Gemisches von Pyridinbetaïn und Benzoësäure aus absolutem Alkohol scheidet sich das erstere beim Erkalten der Lösung unverändert wieder aus.

Ebenso indifferent, wie gegen diese organischen Säuren, zeigt sich das Pyridinbetaïn gegen Alkyljodide.

Pyridinbetaïnsilbernitrat, $C_7H_7NO_2.AgNO_3$. Wendet man bei der Darstellung des salpetersauren Pyridinbetaïns aus

dem Chlorhydrat einen Ueberschuss von Silbernitrat an und engt das Filtrat vom Silberchloridniederschlage auf dem Wasserbade bis auf wenige Cubikcentimeter ein, so scheidet sich auf Zusatz von Alkohol eine in stark glänzenden, sehr dünnen Blättchen von sechsseitiger, unsymmetrischer Gestalt krystallisirende Verbindung aus. Aus dem Filtrate wird beim weiteren Eindunsten und Umkrystallisiren des Rückstandes das salpetersaure Betaïn erhalten.

Nimmt man zur Fällung der in dem Chlorhydrate enthaltenen Salzsäure das Doppelte der berechneten Menge vom Silbernitrat, so entsteht nur die erste Verbindung, welche demnach ein Doppelsalz des Pyridinbetaïns mit Silbernitrat sein muss. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man ein Gemisch von Pyridinbetaïn mit Silbernitrat (1 Mol.: 1 Mol.) aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

Die Krystalle werden beim längeren Stehen am Licht undurchsichtig und nehmen einen grauweissen, metallischen Glanz an; zu einem feinen Pulver zerrieben färbt sich die Substanz unter gleichen Bedingungen violett. Bei schnellem Erhitzen auf einem Platinblech verpufft die Verbindung, im Röhrchen erhitzt zersetzt sie sich bei 171,5° unter Schwarzfärbung.

Analyse:

1. 0,2017 Grm. Substanz gaben 0,2020 Grm. CO_2 u. 0,0450 Grm. H_2O.
2. 0,2660 Grm. Substanz gaben 0,2655 Grm. CO_2 u. 0,0594 Grm. H_2O.
3. 0,3621 Grm. Substanz gaben 0,1272 Grm. Silber.

	Ber. f. $C_5H_5N.CH_2.COO.AgNO_3$:	Gefunden:	
Ag	35,18	35,13 %	—
C	27,36	27,31	27,22 %
H	2,28	2,48	2,48 „

Jodwismuthpyridinbetaïn, $C_7H_7NO_2.HJ.BiJ_3+2H_2O$. Das Pyridinbetaïn giebt, wie ich schon erwähnt habe, in wässriger Lösung mit Kaliumwismuthjodid einen Niederschlag, dessen Eigenschaften jedoch von der Concentration der angewandten Flüssigkeiten und namentlich der Beschaffenheit des Kaliumwismuthjodids abhängig sind. Enthält dieses grössere Mengen freien Jods, so erhält man das Doppelsalz in dunkelbraunrothen, metallglänzenden Blättchen. Beim Vermischen von ziemlich starken Lösungen der beiden Componenten fällt

nur ein schwarzer, theerartiger und klebriger Niederschlag, welcher beim Zerreiben zwischen den Fingern eine ziegelrothe Farbe annimmt. Er löst sich in Jodkalium enthaltendem Wasser vollständig, doch ziemlich schwer und fällt beim Erkalten in seideglänzenden, voluminösen Massen nieder, aus mikroskopischen, sehr feinen und langen Nadeln bestehend. Beim Absaugen des Niederschlages schrumpft er ausserordentlich zusammen und zeigt den Glanz und die Farbe des Kupfers. Gepulvert ist die Verbindung von blutrother Farbe, welche beim Erhitzen auf 100° in ein helleres Roth übergeht. Die Analyse der auf diese Weise erhaltenen Wismuthverbindungen lassen auf eine bestimmte Zusammensetzung derselben nicht schliessen.

Ich stellte daher das Pyridinbetaïnwismuthjodid unter Berücksichtigung der von K. Kraut[1]) gemachten Erfahrungen mit Hilfe einer nach der Vorschrift von Jörgensen[2]) bereiteten Kaliumwismuthjodidlösung dar; nur nahm ich bei Bereitung der letzteren eine etwas grössere Menge von Salpetersäure, um die zur Bindung der freien Base nöthige Menge an Jodwasserstoffsäure zu erhalten. Beim Vermischen dieses Reagens mit der für die Verbindung $C_5H_5N.CH_2.COO.HJ.BiJ_3$ berechneten Menge 3procent. wässriger Pyridinbetaïnlösung entsteht ein Niederschlag von leuchtend hellrother Farbe, der unter dem Mikroskop kleine Blättchen zeigt. An der Luft getrocknet nimmt die Verbindung kupferrothe Farbe und Glanz an, gepulvert ist sie von prächtig scharlachrother Farbe. Beim Auswaschen mit Wasser zersetzt sie sich theilweise und wird matt. Sie löst sich in wässrigem Alkohol in der Hitze ziemlich leicht und fällt beim Erkalten in glänzenden, mit blossem Auge deutlich sichtbaren Blättchen wieder aus. Die durch Umkrystallisiren heller gewordene Farbe des Doppelsalzes geht allmählich wieder in die dunkler kupferrothe der aus wässriger Lösung gefällten Verbindung über. Bei 100° getrocknet nimmt die Wismuthverbindung unter Wasserverlust eine dunkelrothbraune Farbe an.

Analyse:

1. 0,5327 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben 0,5636 Grm. AgJ und 0,1381 Grm. Bi_2O_3.

---

[1]) und [2]) Ann. Chem. 210, 310.

2. 0,4499 Grm. Substanz nahmen bei 100° um 0,0167 Grm. ab und gaben 0,4734 Grm. AgJ und 0,1169 Grm. Bi_2O_3.

3. 0,3406 Grm. Substanz nahmen bei 100° um 0,0127 Grm. ab.

	Ber. für $C_7H_7NO_2 . HJ . BiJ_3 + 2H_2O$:	Gefunden:	
H_2O	3,61	3,73	3,71 %
J	57,34	57,11	56,87 „
Bi	23,48	23,24	23,29 „.

Als der zweckmässigste Weg der Analyse dieses Wismuthsalzes erweist sich die von Jörgensen[1]) angegebene Methode des Kochens mit Ammoniumcarbonat und Bestimmung des Jods als Jodsilber im Filtrat. Das geglühte Wismuthoxyd enthält zwar stets geringe Mengen von Jod, doch habe ich das Gewicht desselben nach 10 Minuten langem Kochen der Verbindung mit Ammoniumcarbonat stets geringer als 1 Milligrm. gefunden.

Das durch Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung des Doppelsalzes ausgefällte Wismuthsulfid enthält dagegen grössere Mengen von Jod; ebenso wenig gelingt es, durch Kochen der Verbindung mit salpetersaurer Silbernitratlösung das Jod quantitativ auszufällen.

III. Einwirkung von Chloressigsäure auf Pyridin.

Der nach dem von Gerichten'schen Verfahren durch Einwirkung von Pyridin (10 Grm.) auf Chloressigsäure (20 Grm.) erhaltene Krystallbrei lässt sich nur schwer von der Mutterlauge, welche noch grössere Mengen des Pyridinbetaïnchlorhydrates enthält, befreien; da ferner in Folge des Ueberschusses von Chloressigsäure das erhaltene Produkt sehr hygroskopisch ist, so entsteht durch theilweises Zerfliessen desselben während des Absaugens ein weiterer Verlust. Zerreibt man aber den Krystallbrei mit 96 procent. Alkohol, so wird die Filtration wesentlich beschleunigt, und man erhält auf diese Weise das Pyridinbetaïnchlorhydrat sogleich als eine rein weisse Krystallmasse. Die weiteren Mengen desselben werden nach dem Eindampfen des Filtrates in harten Krusten erhalten.

Bei Anwendung gleicher Mengen von Pyridin und Chloressigsäure ist das Endprodukt vollkommen fest; es gelingt

[1]) Ann. Chem. 210, 312.

auch ohne Mühe die heftige Reaction, welche beim Erhitzen eines solchen Gemisches sehr leicht eintritt und sich in starker Braunfärbung desselben und Entwicklung stechend riechender, weisser Dämpfe äussert, dadurch zu vermeiden, dass man während des Digerirens auf gelinde kochendem Wasserbade die Flüssigkeit stetig umrührt und die Porzellanschale von Zeit zu Zeit durch kaltes Wasser abkühlt. Das Gemisch darf während des Erwärmens nur eine citronengelbe Farbe annehmen; denn sobald die Farbe in Rothgelb übergegangen ist, kann man den Verlauf der Reaction in der erwähnten heftigen Weise nicht mehr hindern.

Die Flüssigkeit wird nach jedesmaligem Erkalten dickflüssiger und zäher und erstarrt wärend des Umrührens mit einem Glasstabe zu einer festen, fast weissen Krystallmasse, die in heissem Alkohol sich nur langsam löst. Schneller geht dieselbe in Lösung, wenn man sie nach vorherigem Zerreiben mit wenig Wasser in heissen Alkohol einträgt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein grosser Theil der Verbindung in vollkommen farblosen, sehr grossen Krystallen ab; die weiteren Portionen derselben werden durch wiederholtes, theilweises Eindampfen des Filtrates gewonnen. Trotzdem sich dieses bei längerem Erhitzen dunkelbraun färbt, gelingt es doch leicht, die Verbindung in nur weingelber Farbe aus ihm zu erhalten, wenn man durch rasches Abkühlen und Umrühren die Flüssigkeit zwingt, möglichst kleine Krystalle auszuscheiden, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol farblos werden.

Auf diese Weise erhielt ich z. B. aus 100 Grm. Pyridin und 100 Grm. Chloressigsäure 126 Grm., ein zweites Mal aus 200 Grm. Pyridin und der gleichen Menge Chloressigsäure 278,5 Grm. farblose Substanz.

Die weitere Untersuchung ergab allerdings, dass dieselbe ein Gemenge von neutralem und basischem Chlorhydrat des Pyridinbetaïns war — auf die letztere Verbindung werde ich sogleich näher eingehen — und zwar waren die zuerst ausgefallenen Theile fast reines basisches Salz, die weiteren Portionen enthielten basisches, wie neutrales Salz, und die letzten reines neutrales Salz.

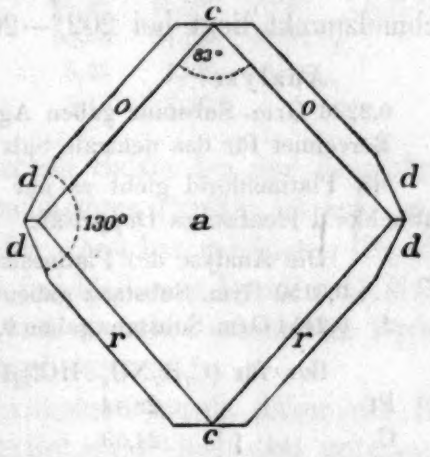
Zur Ueberführung der Gesammtmenge in das neutrale

Salz hat man nur nöthig, das durch Einwirkung von Pyridin auf Chloressigsäure erhaltene Produkt statt mit Wasser, mit Salzsäure im geringen Ueberschuss zu verreiben.

Aus den letzten Mutterlaugen schieden sich nach tagelangem Stehen in Krystallisationsschalen auffallend grosse, gut ausgebildete Krystalle des neutralen Pyridinbetaïnchlorhydrates aus. Herrn Dr. Scheibe, welcher die Güte hatte, dieselben einer eingehenden krystallographischen Untersuchung zu unterziehen, verfehle ich nicht an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

„Die Substanz krystallisirt monoklin. Die bis 3 Cm. grossen Krystalle von weingelber Farbe sind dünntaflig nach der Querfläche und erhalten durch das Auftreten der schmalen Hemipyramiden o und r rhombischen Umriss.[1]) Die Flächen sind meist etwas gerundet. Das Axenverhältniss ist $a : b : c = 0{,}8827 : 1 : 1{,}1291$. $\beta = 72° 48'$.

Folgende Gestalten wurden beobachtet: $a = \infty P \bar{\infty} (100)$, $c = 0P (001)$, $o = -P (111)$, $r = +P (11\bar{1})$, $d = 2P \dot{\infty} (021)$. Ausser der Querfläche sind sämtliche Gestalten nur untergeordnet ausgebildet. Nach den Flächen von $P \dot{\infty} (011)$ ist vollkommene Spaltbarkeit vorhanden, doch sind diese Flächen als ursprüngliche Krystallflächen nicht beobachtet worden. Die Ebene der optischen Axe steht senkrecht auf der Symmetrieebene. Die erste Mittellinie tritt schief auf der Querfläche aus und liegt im stumpfen Winkel β. Im Adam-Schneider'schen Axenwinkelapparat zeigen Platten nach der Querfläche ein Axenbild.



Die nebenstehende Figur giebt eine Projection der Gestalten auf eine senkrecht auf Axe a stehende Ebene."

IV. Basische Salze des Pyridinbetaïns.

Basisches Pyridinbetaïnchlorhydrat, $C_7H_7NO_2 . HCl + C_7H_7NO_2 . H_2O$.

Die als basisches Salz des Pyridinbetaïnchlorhydrates bezeichnete

[1]) Der spitze Winkel des Rhombus ist 83° etwa.

Verbindung krystallisirt aus Alkohol in grossen, breiten, gewöhnlich nur einseitig ausgebildeten Krystallen; dieselben sind farblos und glasglänzend. An der Luft zerfliessen sie nicht, werden aber weiss und weniger durchsichtig, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Beim schnellen Auskrystallisiren erhält man die Substanz in langen, feinen Prismen. Sie schmilzt bei 159° unter Zersetzung, löst sich in Wasser und in heissem Alkohol sehr leicht. Mit dem neutralen Salz gemeinsam in heissem Alkohol gelöst, fällt sie beim Erkalten desselben zuerst aus. In Aether ist sie unlöslich. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt sauer; beim Erhitzen mit Natronlauge, gegen Natriumamalgam und Bromwasser verhält es sich wie das Pyridinbetaïnchlorhydrat.

Mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, geht es, wie der Schmelzpunkt und die Analyse des erhaltenen Körpers beweisen, vollständig in das Pyridinbetaïnchlorhydrat über. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°—205°.

Analyse:

0,2226 Grm. Substanz gaben AgCl = 0,1842 Grm. = 20,47 % Cl.
Berechnet für das neutrale Salz = 20,46 % Cl.

Mit Platinchlorid giebt es nur ein dem salzsauren Pyridinbetaïnplatinchlorid identisches Doppelsalz.

Die Analyse des Platinsalzes ergab:

1. 0,3150 Grm. Substanz gaben 0,0890 Grm. Pt.
2. 0,2454 Grm. Substanz gaben 0,2215 Grm. CO_2 u. 0,0572 Grm. H_2O.

	Ber. für $(C_7H_7NO_2 . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	28,44	28,25 %
C	24,59	24,62 „
H	2,34	2,59 „.

Durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd wird aus der Verbindung Pyridinbetaïn frei gemacht.

Diese Versuche, sowie die Reactionen des Körpers beweisen, dass ein Chlorhydrat des Pyridinbetaïns vorliegt, welches sich nur durch einen geringeren Gehalt an Salzsäure von dem neutralen Salz unterscheidet. Es ist demnach eine Molecularverbindung von Pyridinbetaïn mit dessen Chlorhydrat. Nach dem Ergebniss der Analyse hat dieselbe die Formel:

$$C_7H_7NO_2 . HCl + C_7H_7NO_2 . H_2O.$$

Auffallend ist nur, dass während die freie Base des Pyridin-

betaïns ihren Wassergehalt schon unter 100° abgiebt, das basische Salz beim Erhitzen auf 100° weniger an Gewicht verliert, als einem Molekül Wasser entspricht; auf 110° erhitzt ist dagegen der Verlust in Folge theilweiser Zersetzung der Verbindung grösser.

Analyse:

1. 0,1932 Grm. Substanz gaben 0,3610 Grm. CO_2 u. 0,0945 Grm. H_2O.
2. 0,2309 Grm. Substanz gaben 0,4335 Grm. CO_2 u. 0,1135 Grm. H_2O.
3. 0,2572 Grm. Substanz gaben 0,4813 Grm. CO_2 u. 0,1256 Grm. H_2O.
4. 0,2238 Grm. Substanz gaben 0,0991 Grm. AgCl.
5. 0,4602 Grm. Substanz gaben 0,2017 Grm. AgCl.
6. 0,4673 Grm. Substanz gaben 0,2046 Grm. AgCl.
7. 0,4603 Grm. Substanz gaben 0,2012 Grm. AgCl.
8. 0,3924 Grm. Substanz gaben 27,8 Ccm. N bei 19,6° u. 761 Mm. Bar.
9. 0,4603 Grm. Substanz gaben 33,1 Ccm. N bei 17,7° u. 761 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_7H_2NO_2.HCl + C_7H_7NO_2.H_2O$:	Gefunden:			
Cl	10,81	10,95	10,84	10,83	10,81 %
C	51,14	50,96	51,20	51,04 %	
H	5,18	5,43	5,46	5,43 „	
N	8,52	8,13	8,33 %.		

Die Entstehung des basischen Salzes bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf überschüssiges Pyridin ist nur so zu erklären, dass einem Theil des zunächst gebildeten Pyridinbetaïnchlorhydrates durch das frei bleibende Pyridin die Hälfte der Salzsäure entzogen wird, und so neben salzsaurem Pyridin das basische Salz obiger Formel entsteht.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde daher die Einwirkung des Pyridins auf Pyridinbetaïnchlorhydrat untersucht. Dampft man eine alkoholische oder wässrige Lösung des letzteren auf dem Wasserbade mit Pyridin im Ueberschuss ein und krystallisirt den erhaltenen, sehr zerfliesslichen Rückstand aus wässrigem Alkohol um, so erhält man eine dem basischen Salz in jeder Beziehung ähnliche Verbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 159°.

Analyse:

0,4222 Grm. Substanz gaben 0,1850 Grm. AgCl = 10,84 % Cl.
Berechnet = 10,81 „ Cl.

In gleicher Weise wie das Pyridin wirken Picolin und Ammoniak auf Pyridinbetaïnchlorhydrat ein. Ferner entsteht

das basische Salz auch, wenn man ein Gemisch gleicher Moleküle des Pyridinbetaïnchlorhydrates und der freien Base aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse des so erhaltenen Körpers ergab:

0,4380 Grm. Substanz gaben 0,1901 Grm. AgCl = 10,74 % Cl.
Verlangt = 10,81 „ Cl.

Uebrigens erhielt ich selbst nach dem v. Gerichten'schen Verfahren zur Darstellung des salzsauren Pyridinbetaïns, also bei Gegenwart überschüssiger Chloressigsäure, eine geringe Menge dieses basischen Salzes, welches nach dem Ausfallen des neutralen Salzes auf Zusatz von Alkohol und Aether zu dem wässrigen Filtrat sich ausschied. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung lag gleichfalls bei 159°.

0,2072 Grm. Substanz gaben 0,3884 Grm. CO_2 u. 0,0988 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,14	51,12 %
H	5,18	5,30 „ .

Quecksilberdoppelsalz des basischen Pyridinbetaïnchlorhydrates,

$$[C_7H_7NO_2 . HCl + C_7H_7NO_2 . H_2O] . 4HgCl_2.$$

Versetzt man eine alkoholische Lösung von basischem Pyridinbetaïnchlorhydrat (1 Mol.) mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid (2 Mol.), so entsteht eine weisse Trübung, welche sich nach kurzer Zeit in Form eines gelblichen Syrups zu Boden setzt. Von dem Alkohol durch Abgiessen befreit, löst sich derselbe leicht in heissem Wasser und fällt beim Erkalten in Blättchen aus. Bei der Untersuchung ergab sich, dass durch Umkrystallisiren aus Wasser der Gehalt an Quecksilberchlorid bis zu einem constanten Werthe stieg, welcher der Formel entspricht:

$$[C_7H_7NO_2 . HCl + C_7H_7NO_2 . H_2O] . 4HgCl_2.$$

Dieselbe Verbindung erhält man sofort in reinem Zustande, wenn man in eine heiss gesättigte Lösung von 4 Mol. Quecksilberchlorid 1 Mol. des basischen Salzes einträgt. Die beim Erkalten sich ausscheidende Verbindung krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen von unregelmässiger Gestalt; sie schmilzt bei 134°.

Analyse:

1. 0,5557 Grm. Substanz gaben 0,3635 Grm. HgS u. 0,5043 Grm. AgCl.
2. 0,5015 Grm. Substanz gaben 0,3283 Grm. HgS.

	Ber. für obige Formel:	Gefunden:	
Hg	56,64	56,39	56,43 %
Cl	22,62	22,45 %.	—

Basisches Pyridinbetaïnbromhydrat, $C_7H_7NO_2 . HBr + C_7H_7NO_2 . H_2O$.

Das basische Bromhydrat kann nach denselben Methoden aus dem Pyridinbetaïnbromhydrat erhalten werden, wie das basische Chlorhydrat aus dem neutralen. Es entsteht demnach durch Einwirkung von Pyridinbasen oder auch Ammoniak auf das neutrale bromwasserstoffsaure Salz. Bei Anwendung von Ammoniak lässt sich das entstehende Ammoniumchlorid nur schwierig von dem basischen Salz trennen. Ferner scheidet sich die Verbindung beim Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung von gleichen Molekülen Pyridinbetaïns und neutralen bromwasserstoffsauren Salzes aus.

Die Verbindung krystallisirt in langen und breiten Blättchen. Aus heiss gesättigter, alkoholischer Lösung fällt sie in sehr dünnen Blättchen, welche sich strahlig nach beiden Seiten verzweigen und nach der Mitte verjüngen. Beim Beschleunigen der Krystallisation durch Abkühlen der Flüssigkeit und Umrühren mit einem Glasstabe wird sie in nadelförmigen, feinen Prismen erhalten. Gegen Lösungsmittel verhält sie sich, wie das entsprechende Chlorhydrat.

Bei ungefähr 170° beginnt sie sich zu zersetzen unter Braunfärbung; die Farbe geht allmählich in Schwarz über. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt sauer.

Analyse:

1. 0,2502 Grm. Substanz gaben 0,4158 Grm. CO_2 u. 0,1070 Grm. H_2O. Verlust an Wasser bei 110° = 0,0123 Grm.
2. 0,3189 Grm. Substanz gaben 0,1600 Grm. AgBr. Verlust bei 110° = 0,0154 Grm.

	Berechnet für $C_5H_5N . CH_2 . COO . HBr + C_5H_5N . CH_2 . COO . H_2O$:
C	45,04 %
H	4,56 „
Br	21,44 „
H_2O	4,83 „.

	Gefunden:	
C	45,32 %	—
H	4,75 „	—
Br	21,35 „	—
H_2O	4,92 „	4,83 %.

Basische Salze von anderen Betaïnen sind, soviel ich weiss, bisher nur zwei bekannt, das basische Jodid des Triäthylglycocolls und das basische Jodid des Trimethyl-α-Propiobetaïns; ersteres ist von A. W. von Hofmann[1]), letzteres von F. W. Brühl[2]) gefunden worden. Da sie aus einem Molekül der freien Basen und 1 Mol. ihrer jodwasserstoffsauren Salze bestehen, entsprechen sie den oben erwähnten basischen Salzen des Pyridinbetaïns. Beide sind nur durch directe Vereinigung der Betaïne mit der Säure erhalten worden; von den übrigen zur Darstellung der basischen Salze führenden Methoden ist noch keine erwähnt.

V. Einwirkung von Brom auf Pyridinbetaïn.

Leitet man Bromdämpfe über eine concentrirte wässrige Lösung von Pyridinbetaïn, oder versetzt man eine solche Lösung mit Bromwasser, so entsteht ein in rothen, langen Prismen krystallisirender Körper, der beim Erwärmen auf 100° oder nach tagelangem Stehen an der Luft das addirte Brom leicht abgiebt. Dasselbe geschieht beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung; die zuerst dunkel rothbraun gefärbte Flüssigkeit wird bald gelb und hinterlässt beim Eindampfen einen krystallinischen Rückstand. Aus Alkohol umkrystallisirt, fällt derselbe in rhombischen Blättchen nieder, die bei 198° schmelzen und deren Bromgehalt mit dem für Pyridinbetaïnbromhydrat berechneten Werthe übereinstimmt.

Um die Einwirkung bestimmter Mengen von Brom auf Pyridinbetaïn zu untersuchen, schloss ich 5 Grm. des letzteren, in 20 Ccm. Wasser gelöst, mit 4 Grm. Brom in eine Röhre ein und erhitzte dieselbe auf 100°. Die aufsteigenden Blasen des lebhaft siedenden Broms wurden sofort von der wässrigen Lösung absorbirt, und nach etwa 10 Minuten war die ganze

[1]) Jahresber. Chem. 1862, S. 333.
[2]) Ber. 9, 40.

Menge des Broms gelöst; die Flüssigkeit zeigte rothgelbe Farbe. Nach dem Oeffnen der Röhre wurde die Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Die hierbei sich dunkler färbende Flüssigkeit hinterlässt einen beim Erkalten krystallinisch sich ausscheidenden Rückstand. Beim Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol scheiden sich lange, glasglänzende Prismen aus. Die Verbindung beginnt bei 163° sich zu färben, wird bei 170° braun und darüber erhitzt schwarz.

Analyse:

0,3975 Grm. Substanz gaben 0,1992 Grm. AgBr = 21,32 % Br.
Berechnet für bas. Bromhydrat = 21,44 „ Br.

Das Filtrat von dem basischen bromwasserstoffsauren Pyridinbetaïn wurde bis zur Krystallisation eingedampft. Aus der concentrirten Lösung fiel neben geringen Mengen des basischen Salzes noch eine zweite Verbindung aus, welche mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt in rhombischen, matten Blättchen mit der für das Pyridinbetaïnbromhydrat charakteristischen Streifung ausfiel. Auch der Schmelzpunkt und das Resultat der Analyse stimmen mit den für diese Verbindung gefundenen und berechneten Zahlen überein.

Der Schmelzpunkt lag bei 118°.

Analyse:

0,4193 Grm. Substanz gaben 0,3584 Grm. AgBr = 36,37 % Br.
Berechnet für Pyridinbetaïnbromhydrat = 36,70 „ Br.

Durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von Pyridinbetaïn in der Hitze entsteht somit neben dem Pyridinbetaïnbromhydrat auch das entsprechende basische Salz, trotzdem die Menge des angewandten Broms in diesem Falle mehr als hinreichend war, alles Betaïn in das neutrale Salz zu verwandeln.

VI. Basische Zersetzungsprodukte des Pyridinbetaïns.

Das Pyridinbetaïnchlorhydrat zerfällt beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt theilweise in Pyridin, Methylchlorid und Kohlensäure unter Bildung eines basischen Destillates, in welchem v. Gerichten neben Pyridin noch homologe Glieder

desselben vermuthet. Nach der Formel des Pyridinbetaïnchlorhydrates könnte man eine glatte Zersetzung desselben in Kohlensäure und Picolinchlorhydrat erwarten:

$$C_5H_5N\begin{matrix}CH_2 . COOH\\Cl\end{matrix} = C_5H_4(CH_3)N . HCl + CO_2.$$

Nach dieser Richtung wurden zahlreiche Versuche mit dem salzsauren Pyridinbetaïn, dem basischen Chlorhydrat und der freien Base angestellt, indem dieselben in geschlossenen Röhren für sich über ihren Zersetzungspunkt erhitzt oder mit Natronlauge oder Aetzbaryt bei 100°, 150° und 230°—240° digerirt wurden.

Die Reactionsgemische der genannten Verbindungen mit den anorganischen Basen haben stets dunkelbraune Farbe und zeigen durch das starke Aufbrausen beim Uebergiessen mit Säuren an, dass die Kohlensäure aus dem Pyridinbetaïn durch starke Basen schon bei 100° abgespalten wird. Aus den mit Wasser aufgenommenen Reactionsgemischen wurden durch Einleiten heisser Wasserdämpfe die Basen übergetrieben, welche in dem Destillate immer nur in geringen Mengen vorhanden waren. Die Analysen ihrer Quecksilber- und Platindoppelsalze ergaben, dass bei allen diesen Versuchen Pyridin allein vorlag.

Eine bessere Ausbeute an basischen Zersetzungsprodukten erhielt ich beim Erhitzen des neutralen oder basischen Pyridinbetaïnchlorhydrates für sich auf 230°—240°. 45 Grm. des basischen Salzes, in vier Röhren vertheilt, wurden $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt. Das erhaltene schwarzbraune, halbfeste Produkt löste sich leicht in Wasser und roch stark nach Pyridin. Die wässrigen vereinten Lösungen wurden nach Zusatz von Kalilauge destillirt; im Destillate wurden die Basen in einer Menge von 4–5 Grm. durch festes Aetzkali abgeschieden. Auch bei diesem Versuch war nur reines Pyridin entstanden. Die Abwesenheit homologer Basen wurde durch die Untersuchung der Platindoppelsalze des erhaltenen Produktes bewiesen. Zu dem Zwecke versetzte ich einen Theil des nicht mit Kalilauge in Berührung gekommenen Destillates mit HCl und Platinchlorid im Ueberschuss. Die Platindoppelsalze wurden durch fractionirte

Krystallisation möglichst vollständig gewonnen; die erhaltenen drei Portionen wurden gesondert untersucht.

Analyse:

1. 0,3900 Grm. Substanz gaben 0,1336 Grm. Pt.
2. 0,2904 Grm. Substanz gaben 0,0996 Grm. Pt.
3. 0,2245 Grm. Substanz gaben 0,0771 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Pt	34,25	34,26	34,30	34,34 %.

Schmelzpunkt (nach Königs):	Gefunden:		
236°	238°	238°	237°.

Die angestellten Versuche führen zu dem Resultat, dass bei der Zersetzung der Pyridinbetaïnchlorhydrate, soweit hierbei überhaupt Pyridinbasen entstehen, Pyridin allein gebildet wird, dass im übrigen aber durch Erwärmen auf 230°—240°, sowie beim Behandeln mit starken anorganischen Basen bei höheren Temperaturen eine tiefere Zersetzung der genannten Verbindungen stattfinden muss.

VII. Oxydation des Pyridinbetaïns mit Kaliumpermanganat.

Versetzt man eine wässrige, etwa 4 procent. Lösung von Pyridinbetaïnchlorhydrat mit Kaliumpermanganat in fester Form, so tritt bei gelinder Erwärmung der Flüssigkeit starkes Schäumen und reichliche Kohlensäureentwicklung ein.

Nach Beendigung der heftigen Reaction wird das Gemisch am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt, und werden so lange weitere Mengen des Oxydationsmittels eingetragen, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit nur noch langsam verschwindet.

Lässt man gleiche Mengen von Pyridinbetaïnchlorhydrat und Kaliumpermanganat auf einander einwirken, so enthält das sauer reagirende Filtrat noch grössere Mengen des Pyridinbetaïns, welches dem nach dem Eindampfen der Lösung bleibenden Rückstand durch absoluten Alkohol in Form der freien Base entzogen wird. Zur vollständigen Oxydation des Chlorhydrates sind für 20 Grm. desselben etwa 70 Grm. Kaliumpermanganat erforderlich. Das Filtrat zeigt alsdann alkalische Reaction und starken Pyridingeruch. Mit Quecksilber-

chlorid giebt es sofort einen in weissen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Niederschlag, der bei 189°—190° unter Schwarzfärbung schmilzt.

Analyse:

0,4158 Grm. Substanz gaben 0,2974 Grm. HgS u. 0,3686 Grm. AgCl.

	Ber. f. $2C_5H_5N.3HgCl_2$:	Gefunden:
Hg	61,79	61,62 %
Cl	21,94	21,93 „ .

Ein Theil des Filtrates wurde destillirt; im Destillat liess sich auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid nur salzsaures Pyridinplatinchlorid nachweisen.

Dampft man einen weiteren Theil des Filtrates auf Zusatz von etwas Kalilauge ein, bis der Geruch nach Pyridin vollkommen verschwunden ist, und neutralisirt mit Salzsäure, so lässt sich aus dem erhaltenen Rückstand keine organische Substanz mehr extrahiren.

Kaliumpermanganat führt also das Pyridinbetaïn unter Abspaltung und Oxydation der Gruppe $CH_2.COOH$ vollständig in Pyridin über.

VIII. Reduction des Pyridinbetaïns durch Natriumamalgam.

v. Gerichten[1]) erwähnt in seiner schon mehrfach citirten Abhandlung über das Pyridinbetaïn eine prachtvolle Farbenreaction desselben, mit deren Untersuchung er sich jedoch nicht weiter beschäftigt hat. Er sagt darüber: „Die wässrige Lösung des Pyridinbetaïnchlorhydrats färbt sich bei Einwirkung von Natriumamalgam intensiv blau. Diese Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft, tritt aber beim Erwärmen wieder hervor. Beim Wiederholen dieser Operation wird die Flüssigkeit schliesslich beim Erwärmen nur noch schwach grün. Zinkstaub und Kalilauge geben in der wässrigen Lösung des Pyridinbetaïnchlorhydrates keine Färbung; beim Stehen an der Luft färbt sich dieselbe aber vorübergehend blau.“

Die Reaction verläuft in der heissen, wässrigen Lösung etwas anders, als wenn man die Reduction in der kalten Lösung vor sich gehen lässt. In der Wärme wirkt Natrium-

[1]) Ber. 15, 1251.

amalgam in der oben erwähnten Weise, beim Erkalten nimmt aber die wässrige Lösung eine prachtvolle, purpurviolette Farbe an, welche nach mehreren Stunden beim ruhigen Stehen in braun übergeht; beim Erhitzen wird sie wieder blau.

Lässt man Natriumamalgam in der Kälte einwirken, so scheidet sich in der ziemlich concentrirten wässrigen Lösung ein amorpher, flockiger Niederschlag von gelblich-weisser Farbe aus. Filtrirt man denselben ab, so nimmt das Filtrat auf weiteren Zusatz von Natriumamalgam, sobald die Reaction alkalisch geworden ist, eine schwach grüne Farbe an, welche schnell durch blau in die erwähnte purpurviolette übergeht. Die Ausscheidung des amorphen Körpers wird verhindert, wenn man vor der Reduction die Lösung des Pyridinbetaïnchlorhydrates alkalisch macht. Auch wird aus der wässrigen Lösung des Chlorids vom Pyridinbetaïnäthylester, welcher dieselbe Farbenreaction zeigt, keine derartige Verbindung durch Natriumamalgam gefällt.

1. Amorpher, durch Reduction erhaltener Körper.

Zur näheren Untersuchung des amorphen Körpers wurden 20 Grm. des Pyridinbetaïnchlorhydrates in etwa 75 Ccm. Wasser gelöst und allmählich mit Natriumamalgam versetzt; schon nach kurzer Zeit setzen sich grosse, gelblich-weisse Flocken ab. Das Filtrat gab, so lange seine Reaction noch sauer war, weitere Mengen des Körpers. Die mit Hilfe einer Saugpumpe abfiltrirten Niederschläge wurden mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die zuletzt ausfallenden Theile werden nach dem Abfiltriren besser erst getrocknet und dann mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaction auf Salzsäure mehr giebt.

Die Löslichkeit des Körpers ist wesentlich bedingt durch die Art seiner Ausscheidung und seinen Feuchtigkeitsgehalt: in feuchtem Zustande oder aus fast neutral reagirenden Flüssigkeiten gefällt, löst es sich theilweise in Wasser, Alkalien und Säuren unter Braunfärbung der Lösungen, während er einmal getrocknet oder aus stark sauren Flüssigkeiten abgeschieden fast unlöslich ist. Eine vollständige Lösung desselben wird nur durch Salpetersäure erreicht: heisse verdünnte Salpeter-

säure löst ihn langsam, heisse concentrirte schnell und unter Zersetzung. Beim Eindampfen der salpetersauren Lösungen hinterbleibt eine gelbe, pulverisirbare Verbindung.

Der ursprünglich gelb-grün gefärbte, amorphe Körper wird beim Trocknen an der Luft braunschwarz. Bei 100° getrocknet schrumpft er stark zusammen, nimmt eine schwarze Farbe und anthracitähnlichen Glanz an; er lässt sich alsdann schwierig zu einem braunschwarzen Pulver zerreiben.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab ganz gut übereinstimmende Zahlen.

Analysen:

1. Präparat:

1. 0,1969 Grm. Substanz gaben 0,4380 Grm. CO_2 u. 0,1293 Grm. H_2O.
2. 0,2812 Grm. Substanz gaben 28,4 Ccm. N bei 19,6° u. 755,5 Mm. Bar.

2. Präparat:

1. 0,1982 Grm. Substanz gaben 0,4424 Grm. CO_2 u. 0,1280 Grm. H_2O.
2. 0,3711 Grm. Substanz gaben 37,1 Ccm. N bei 21,2° u. 754 Mm. Bar.

3. Präparat:

1. 0,2989 Grm. Substanz gaben 29,5 Ccm. N bei 19° u. 758 Mm. Bar.
2. 0,2848 Grm. Substanz gaben 28,9 Ccm. N bei 19,5° u. 757 Mm. Bar.

Gefunden:	1.	2.	3. Präparat.	
C	60,67	60,88 %	—	—
H	7,30	7,18 „	—	—
N	11,50	11,27	11,31	11,59 %.

Mit Natronkalk erhitzt, giebt der Körper Geruch nach Pyridin; zugleich bildet sich ein öliges Destillat, dessen wässrige Lösung mit Quecksilberchlorid einen amorphen Niederschlag giebt.

2. Durch Reduction erhaltene Base.

Die von dem amorphen Körper abfiltrirte Flüssigkeit wurde in der Hitze der weiteren Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen, bis dieselbe eine intensiv blauviolette Farbe angenommen hatte. Zur vollständigen Reduction von etwa 15 Grm. Pyridinbetaïnchlorhydrat braucht man 22 Grm. Natriumamalgam, welches 8 % Natrium enthält. Nach Beendigung der Reaction wird die nach Pyridin riechende Lösung vom metallischen Quecksilber abgegossen und mit Salzsäure

angesäuert, nach deren Zusatz die violette Farbe allmählich in eine dunkelbraune übergeht. Auf dem Wasserbade eingedampft, bleibt ein schwarzer, an der Luft zerfliessender und zäh werdender Rückstand, der sofort mit absolutem Alkohol extrahirt wurde.

Das alkoholische Extract ist gelb bis braun gefärbt. War jedoch die wässrige Lösung beim Eindampfen alkalisch geworden, so ist das alkoholische Extract von intensiv blauer Farbe. Auch die saure alkoholische Lösung zeigt beim Eindampfen an den Rändern der Flüssigkeit blaue Streifen und nach dem vollständigen Verdunsten des Alkohols bleibt ein Rückstand von derselben Farbe, der in Alkohol und Wasser sich farblos löst. Zur Trennung des im Rückstand noch enthaltenen Natriumchlorids von der Base wurde derselbe noch einmal mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus diesem alkoholischen Extract gelang es nicht eine krystallisirte Verbindung zu erhalten, doch giebt dasselbe mit Salzsäure und Platinchlorid einen gelben Niederschlag, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser sich klar in demselben löst und bei langsamem Erkalten in kleinen, nadelförmigen Prismen von orangerother Farbe sich ausscheidet. Bei schnellem Erkalten der wässrigen Lösung fällt die Verbindung dagegen als gelbes, amorphes Pulver. Das Platinsalz löst sich in heissem, namentlich Salzsäure enthaltendem Wasser sehr leicht und ist in absolutem Alkohol unlöslich. Es schmilzt bei 224°—225°. Seine wässrige Lösung färbt sich beim Kochen mit Natronlauge grünblau; eine rein blaue, sehr intensive Farbe erhält man, wenn man nach dem Ausfällen des Platins und Vertreiben des Schwefelwasserstoffs das Filtrat mit Alkalien erhitzt.

Analysen:

1. Präparat:

1. 0,2475 Grm. Substanz gaben 0,2301 Grm. CO_2 u. 0,0857 Grm. H_2O.
2. 0,3428 Grm. Substanz gaben 0,1022 Grm. Pt.

2. Präparat:

1. 0,2433 Grm. Substanz gaben 0,2242 Grm. CO_2 u. 0,0750 Grm. H_2O.
2. 0,3582 Grm. Substanz gaben 0,1065 Grm. Pt.

3. Präparat:

1. 0,2848 Grm. Substanz gaben 0,2635 Grm. CO_2 u. 0,0862 Grm. H_2O.
2. 0,2477 Grm. Substanz gaben 0,1034 Grm. Pt.

	Berechnet für		
	$(C_7H_{10}NOCl)_2PtCl_4$:	$(C_7H_{11}NOCl)_2PtCl_4$:	$(C_7H_{12}NOCl)_2PtCl_4$:
Pt	29,96	29,88	29,78 %
C	25,52	25,44	25,37 „
H	3,04	3,33	3,62 „.

Gefunden:	1.	2.	3. Präparat.
Pt	29,81	29,73	29,74 %
C	25,36	25,13	25,23 „
H	3,85	3,43	3,36 „.

Die Analyse des ersten Präparates stimmt sehr gut mit dem für das Platindoppelsalz der Verbindung $C_7H_{12}NOCl$ berechneten Werthen überein, während die für das 2. und 3. Präparat gefundenen Wasserstoffgehalte besser auf eine Verbindung von der Formel $C_7H_{11}NOCl$ passen. Jedenfalls scheint ein Körper $C_7H_{10}NOCl$, welcher dem Pyridincholin $C_5H_5N\langle^{CH_2 . CH_2(OH)}_{Cl}$ isomer wäre und den man bei der Reduction des Pyridinbetaïns zunächst erwarten sollte, ausgeschlossen zu sein. In der That weicht auch das von mir dargestellte Platindoppelsalz in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel und in seiner Krystallform von dem von F. Coppola[1]) erhaltenen salzsauren Pyridincholinplatinchlorid ab. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in rhomboïdalen Blättchen, während jenes in Alkohol unlöslich ist und aus Wasser in Prismen erhalten wird. Das Platindoppelsalz des Pyridincholins geht bei $^1/_2$ stündigem Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 in das des Pyridinmuscarins über, welches in orangegelben Nadeln krystallisirt. Denselben Oxydationsversuch nahm ich mit dem Platindoppelsalz der durch Reduction aus dem Pyridinbetaïn erhaltenen Verbindung vor. Die heisse Salpetersäure wirkte nur etwa 5 Minuten heftig auf dasselbe ein. Nach Beendigung der Reaction wurde die Lösung noch 25 Minuten erhitzt; beim Erkalten derselben schied sich eine in langgestreckten, rhombischen, Compassnadeln ähnlichen Blättchen krystallisirende Verbindung aus, welche sich in heissem Wasser ziemlich schwer, in verdünnter Salzsäure leicht löst. Aus dieser Lösung scheidet sie sich als gelber, krystallinischer

[1]) Gazz. chim. **15**, 331.

Niederschlag aus, bestehend aus mikroskopischen, schlecht ausgebildeten, schmalen Blättchen, welche gewöhnlich zu zweien kreuzweise übereinandergelagert sind und so schleifenartige Figuren bilden. Auch dieses Platindoppelsalz giebt beim Erhitzen mit Natronlauge intensiv blaue Farbe. Leider erhielt ich von demselben nicht eine zur Analyse ausreichende Menge, so dass es nicht möglich war festzustellen, ob durch die Oxydation eine neue Verbindung erhalten war oder nicht.

Um sicheren Aufschluss über die Identität oder Nichtidentität der von mir erhaltenen Verbindung mit dem Pyridincholin zu erhalten, habe ich eine geringe Menge des letzteren nach der Vorschrift von Coppola durch Erhitzen von Pyridin mit Aethylenchlorhydrin dargestellt. Schon nach 6stündigem Erwärmen auf 100°—106° erstarrt die in der Hitze noch leicht bewegliche, schwach gefärbte Flüssigkeit beim Erkalten sofort zu einer harten Krystallmasse, die sich nur langsam in heissem absolutem Alkohol löst. Aus diesem krystallisirt die Verbindung in dünnen, glänzenden Blättchen. Beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung mit Natronlauge tritt keine Blaufärbung ein, Natriumamalgam dagegen erzeugt sofort dieselbe Farbenreaction, wie sie beim Pyridinbetaïnchlorhydrat beschrieben ist. Dieses gleichartige Verhalten des Natriumamalgams gegen Pyridincholin und Pyridinbetaïn beweist, dass bei der Reduction des Pyridinbetaïns zunächst Pyridincholin entsteht. In welcher Weise das Reductionsmittel weiter auf Pyridincholin wirkt, das zu ermitteln, soll weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

(Schluss folgt.)

Zur Indigosynthese aus Anilidoessigsäure;

von

L. Lederer.

Das Vorgehen des Hrn. Heumann (dies. Journ. 43, 111) veranlasst mich zu einer letzten[1]) Entgegnung.

[1]) Nachdem beide Theile in der Frage der Indigosynthese und deren Entdeckung mehrmals das Wort ergriffen haben, erachtet die Redaction diese Auseinandersetzungen nun für erledigt. E. v. Meyer.

Herr Heumann bezweifelt, ob es herkömmlich sei, in einer Publication eine kurz vorher oder gleichzeitig bekannt gewordene, darauf bezügliche Abhandlung mit Stillschweigen zu übergehen. Einen derartigen Zweifel dürfte wohl Jedermann theilen. In praxi scheint Hr. Heumann allerdings einer anderen Ansicht zu huldigen.

In No. 79 der Chemiker-Zeitung erschien ein Referat über meine in dies. Journ. (42, 383) veröffentlichte Abhandlung. Acht Tage später stand an erster Stelle derselben Zeitung (No. 81) eine Originalmittheilung des Hrn. Heumann, ohne dass meiner Publication, die doch wohl Veranlassung zu jener war, Erwähnung geschah. Hrn. Heumann muss ich also seine Beschuldigung zurückgeben. Hr. Heumann hat bekannte Thatsachen nicht erwähnt, ich konnte von unbekannten keine Notiz nehmen. Denn bei Abfassung meiner Mittheilung hatte ich keine andere Kenntniss von dem zum Patent angemeldeten Verfahren als dass Hr. Heumann Indigo aus Phenylglycin dargestellt habe. Das Wie war mir völlig unbekannt. Ich erhielt erst Aufschluss durch einen Patentauszug nach Absendung meiner Abhandlung. Es war deshalb nicht statthaft, die Heumann'sche Indigosynthese anzuführen, da dieselbe bis zu genanntem Zeitpunkt für mich nur Gerücht war. Dass ich durch rasche Veröffentlichung der Indigosynthese mir die Priorität wahren wollte, ist wohl begreiflich, ja selbstverständlich.

Was den wissenschaftlichen Theil des Heumann'schen Aufsatzes betrifft, so möchte ich Hrn. Heumann ein genaues Durchlesen des von mir beschriebenen Reagensrohrversuches anempfehlen. Es ist ein bedeutender Unterschied, ob eine Schmelze mit Kali und Wasser bei 130°—150° oder mit geschmolzenem Aetznatron, dessen Temperatur Hr. Heumann selbst auf mehrere hundert Grad (dies. Journ. 42, 520) schätzt, ausgeführt wird. Hr. Heumann scheint überhaupt trotz aller Polemik über die Theorie der Phenylglycin-Indigosynthese noch nicht im Klaren zu sein, da er das eine Mal die Bildung von Pseudindoxyl, resp. des Natriumsalzes des Indoxyls, das andere Mal die Entstehung von Indoxyl, Pseudindoxyl, Indigweiss oder indigweissähnlichen Verbindungen als Zwischenprodukt annimmt.

Waldhof-Mannheim, 23. Januar 1891.

Weitere Beobachtungen über den „schwarzen Schwefel“ von Magnus;

von

Fr. Knapp.[1])

In einer Abhandlung über das „Ultramarinblau auf nassem Wege“[2]) ist bereits auf Beziehungen des sogenannten „schwarzen Schwefels“ von Magnus zu diesem Blau hingewiesen und bei der Gelegenheit einiges über sein Verhalten mitgetheilt worden. Diese Mittheilungen konnten bei der äussersten Schwierigkeit der Beschaffung von nur einigermassen genügendem Material sich nur auf einige wesentliche Punkte beschränken. Die Ausbeute nach dem Verfahren von Magnus ist nämlich so über alle Massen dürftig, dass von einem ganzen Pfund gelben Schwefels — nach dem sehr mühsamen Ausziehen des unverändert gebliebenen — kaum ein Centigramm schwarzer Schwefel übrig bleibt.

Die Möglichkeit, eingehendere Kenntniss des in mancher Beziehung interessanten Produkts zu gewinnen, hing somit vor allen Dingen von der Auffindung eines ergiebigeren Weges seiner Herstellung ab. Nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren ist sie insoweit gelungen, dass man im Laboratorium des Hrn. de Häen[3]) in Hannover im Stande war, mir in kurzer Zeit ein Quantum von 40 Grm. zu bereiten.

Die Auffindung einer besseren Methode konnte füglich nur von dem Studium der Bedingungen, von denen die Bildung des schwarzen Körpers aus dem gewöhnlichen Schwefel überhaupt abhängt, ihren Ausgang nehmen. Als eine solche Bedingung in erster Linie ist schon in der oben angeführten

---

[1]) Durch die inzwischen eingetretene Veränderung meiner Lebensstellung nicht mehr in der Lage, diese Untersuchung zum Abschluss zu bringen, möchte die Mittheilung der nachstehenden Beobachtungen immerhin denjenigen von Nutzen sein, die den Gegenstand weiter zu bearbeiten gedenken.

[2]) Dies. Journ. [2] 38, 48 ff.

[3]) Ich bin Hrn. de Häen für die Zuvorkommenheit, mit der er mich in obigen Versuchen unterstützt hat, zu grossem Dank verpflichtet.

Abhandlung (S. 56) die rasche, plötzliche Erhitzung des gelben Schwefels auf hohe Temperaturen, Temperaturen über seinen Schmelz- und Siedepunkt hinaus, der untere Grad der Glühhitze, bezeichnet worden. Eine zweite Bedingung ist die Anwesenheit von Fett (oder ähnlich wirkenden organischen Stoffen wie Harz, Kautschuk, Zucker, Stärke, Cellulose etc.), wie sie zuerst Mitscherlich[1]) nachgewiesen und später Magnus[2]) selbst anerkannt hat. Es bleibt sonach noch in dritter Linie der Einfluss festzustellen, den das Gewichtsverhältniss der beiden in Wirksamkeit tretenden Stoffe auf die Ausbeute ausübt.

Was zunächst den Schwefel anlangt, so muss dieser natürlich stets mehr oder weniger im Ueberschuss vorhanden sein. Es giebt aber für die Ausbeute keinen erheblichen Ausschlag, ob der Betrag dieses Ueberschusses grösser oder kleiner genommen wird. Von 5—7—10—20—25—34 Grm. gelbem Schwefel mit gleichviel Oel erhielt man nacheinander 0,080 Grm.—0,031—0,120—0,040—0,047—0,091 Grm. „schwarzen Schwefel", im Mittel 0,068 Grm. Dieses Ergebniss war vorauszusehen, nicht minder aber das umgekehrte Ergebniss, dass die Ausbeute sich vorzugsweise nach dem Betrage des dem gelben Schwefel beigemischten Oeles richtet. Gleiche Mengen Schwefel ergaben in der That nach einander

mit 0,5—10—30—80—200—500—800 Tropfen Oel
0,10—1,39—3,20—4,60—9,50—31,0—43,8 Grm. Ausbeute,

in jedem Falle mit reichlichem Ueberschuss an Schwefel. Die Ausbeute steigt also mit der Zunahme des Oels, aber steigt keineswegs proportional mit dieser; denn wäre dies der Fall, so müssten 200 Tropfen Oel 20 Mal soviel Ausbeute liefern, als 10 Tropfen, also 27,8 Grm., während sie nur 9,5 Grm. lieferten; ebenso gaben 800 Tropfen Oel nur 43,8 Grm., anstatt 111,2 Grm. Ausbeute. Schon aus diesem Grunde erscheint zu starke Zumischung von Oel nicht mehr vortheilhaft, aber auch aus einem weiteren Grunde, der dem Zusatz von Oel praktisch eine frühe Grenze setzt: dem schlimmen Verhalten der allzu ölreichen Mischungen in der Hitze. Sie blähen

[1]) Dies. Journ. 67, 369.
[2]) Pogg. Ann. 99, 145.

sich nämlich übermässig und zwar in der Weise auf, dass sie bis zwei Zoll lange, röhrenförmige Blasenauswüchse bilden, die sich dann über dem Gefäss an der Luft entzünden und unter Verlust abbrennen, ehe die übrige Mischung am Grunde gar geworden. Bei 16 Tropfen Oel auf 2 Grm. Schwefel (d. i. das 3300fache Gewicht) tritt diese schädliche Erscheinung schon in vollem Maasse auf. Es ist daher durchaus räthlich, nicht über etwa 5—10 Tropfen Oel auf 50 Grm. Schwefel (oder, da 10 Tropfen Oel = 0,380 Grm., auf soviel Schwefel 0,2 bis 0,4 Grm. Oel) zu nehmen.

Die Ausbeuten mit Oelen verschiedener Art, bei sonst gleichen Umständen, zeigen keine Abweichungen von Belang. Bei den vorstehenden Versuchen ist stets Schwefelblüthe und, was das Fett anlangt, weil sehr frei von Schleim, Mandelöl verwendet. Das Oel wurde in Aether gelöst, die Lösung mit dem Schwefel im Mörser gleichmässig gemischt und dieser getrocknet.

Bei wiederholten Versuchen, auch mit ein und demselben zweckmässigsten Verhältniss von Oel und Schwefel, macht sich alsbald ein sehr bedeutendes Schwanken der Ausbeute, mit anderen Worten, ein sehr starker Einfluss der Art bemerklich, wie man die Zersetzung in der Hitze handhabt. Die Bildung des schwarzen Körpers verlangt, wie oben schon angemerkt worden, ein rasches plötzliches Erhitzen auf schwache Rothgluth; dem wirkt aber jener grosse, jedoch aus den beigebrachten Gründen nicht entbehrliche Ueberschuss an Schwefel entgegen. Beim Eintragen des ganzen Gemisches auf einmal in den Tiegel und darauffolgendes Erhitzen, wie Magnus seiner Zeit gethan, kann die geeignete Temperatur wegen der Absorption der Wärme durch die grosse Menge des verdampfenden Schwefels zunächst gar nicht, sondern nur zu Ende zu Stande kommen, nachdem die Bedingungen seiner Bildung eingetreten, also in einer Weise, bei der eben nur wenig von dem schwarzen Körper sich bilden kann. Daher die winzige Ausbeute bei Magnus.

Eine ganz andere Gestalt nimmt das Ergebniss an, wenn man diesen Wink ausnutzend, die Mischung nicht auf einmal, sondern in kleinen Antheilen, messerspitzenweise, in den bereits glühenden Tiegel einträgt und zwar nicht in den kalten,

sondern vorher glühend gemachten Tiegel. Während die untergesetzte Flamme den Tiegel beim Eintragen der ganzen Mischung auf einmal gar nicht zum Glühen bringt, kommt er nunmehr umgekehrt gar nicht aus der Gluth. Die zuerst eingetragene Messerspitze voll Mischung zersetzt sich im Nu, in wenig Augenblicken belegt sich die Tiegelwand mit dem nur locker anliegenden schwarzen Rückstand. Diesen wichtigen Moment wahrnehmend, setzt man nun den Tiegel sofort vom Feuer auf eine kalte Unterlage (Eisenplatte) und entleert ihn dann in ein bereitstehendes Glas. Bei der Versäumniss jenes Zeitpunktes entzündet sich der Rückstand, namentlich der losere Theil, und man erleidet empfindlichen Abbrand, denn nur solange sich noch reichlich Schwefeldampf entwickelt, schützt dieser vor der Entzündung. Ist der entleerte, wieder über Feuer gebrachte Tiegel aufs Neue rothglühend, was in wenigen Minuten geschehen, so folgt der zweite Eintrag der vorräthigen Mischung und so fort bis zu Ende. Dabei ist in Acht zu nehmen, dass die Zersetzung am Rande des Tiegels stets rascher erfolgt, als in der Mitte am Boden und rathsam, den Hahn zur Flamme stets in der Hand zu behalten, um dem Gange der Dinge mit Zu- und Abstellen geeignet zu folgen.

Anstatt den Rückstand von jedem Antheil einzeln zu entleeren, kann man auch ohne besonderen Nachtheil die folgende Portion gleich auf den fertig gewordenen vorhergehenden eintragen, bei aufmerksamer Regelung der Flamme, und so zwei bis drei Mal. Nur muss man dann die frische Portion Mischung immer gerade auf den Fleck fallen lassen, den der Rückstand von vorher einnimmt, um diesen in den Schutz des Schwefels gegen Abbrand zu stellen. Als man in einem Gegenversuch, absichtlich den Tiegel fortwährend drehend, den Eintrag immer auf andere blosse Stellen fallen liess, erhielt man aus derselben Mischung nur 70 Milligrm.. nach der eben beschriebenen Art aber 170 Milligrm. Ausbeute. Der aus dem Tiegel aufsteigende Schwefeldampf entzündet sich sehr bald und giebt das Abnehmen und Verschwinden der blauen Flamme einen guten Anhalt zur Ueberwachung und Leitung des Processes.

Was die Gefässe zur Zersetzung der Mischung anlangt, so verdient Platin vor dem Porzellan — obwohl in der Aus-

beute kein erheblicher Unterschied — schon als der bessere Wärmeleiter, also wegen der Möglichkeit rascherer Erhitzung und Abkühlung, entschieden den Vorzug.

Wie sich erwarten lässt, kann die Ausbeute, auch bei sorgfältigem Einhalten der gegebenen Regeln bei einem Produkt, dessen Entzündungs- und Zersetzungspunkt der Temperatur seiner Bildung allzu nahe liegt, nur sehr schwankend ausfallen. Man erhielt z. B. mit 10 Tropfen Oel bei überschüssigem Schwefel (100 Grm.) in 4 Versuchen: 0,23—0,57—0,40—1,20 Grm. Ausbeute; der Durchschnittsertrag von 23 Versuchen ergab sich zu 0,685 Grm., also zu 0,68 % des Schwefels, resp. 1,8 % des angewendeten Oels. Wie man sieht, gewährt die gegebene Vorschrift zur Darstellung des „schwarzen Schwefels“ eine im Verhältniss zum aufgewendeten Material noch eine sehr geringe Ausbeute. Immerhin giebt sie die Möglichkeit, ohne besondere Mühe eine grössere Anzahl von Grammen davon zu erzeugen und zwar ohne das so lästige Ausziehen massenhafter Mengen von unverändertem Schwefel mit Schwefelkohlenstoff.

Das Oel an sich, in ganz gleicher Weise in der Platinschale behandelt wie die Mischung, hinterlässt nur einen sehr unbedeutenden Rückstand glänzender Kohle; nämlich 10 Tropfen (= 0,380 Grm.) nur 11 Milligrm. im Durchschnitt, also nicht ganz 3 %. Man könnte darnach allenfalls erwarten, dass der mit dem Schwefel bereitete schwarze Rückstand etwa bestehe aus dem Rückstand

von 10 Tropfen Oel mit . .	0,011 Grm.	= 1,60 %
und von dem Schwefel mit .	0,674 „	= 98,39 „
mittlere Ausbeute	0,685 „	= 99,99 „ .

Die Voraussetzung trifft aber, wie später nachzuweisen ist, in keiner Weise zu, indem in Wirklichkeit ein bedeutend grösserer Betrag von dem Bestande des Oels in den schwarzen Rückstand eingeht.

Wie schon im Vorhergehenden gelegentlich angedeutet, ist der Verlauf bei der Zersetzung der Mischung der folgende: sofort nach dem Eintrag schmilzt der Schwefel mit dem Oel zu einer gleichmässigen dickflüssigen Masse (balsamum sulphuris) zusammen, die sich sogleich unter lebhaftem Ausstossen

von braunem Schwefeldampf und unter Entzündung des letzteren zu blauen Flammen aufbläht und in wenigen Augenblicken zu jenem schwarzen Rückstand in Gestalt von dünnen, lose anhaftenden Blättchen und Schuppen, unter Erlöschen der Schwefelflammen, zusammenschwindet.

Das Produkt hat, bis auf den geringeren Glanz, ganz die eisenschwarze Farbe und das Ansehen des Graphits.

Der so gewonnene schwarze Rückstand aus dem mit Oel gemischten Schwefel enthält zunächst noch zweierlei fremde Beimischungen: etwas gelben Schwefel und nach Umständen etwas unverbrennliche Substanz (Asche). — Erhitzt man das Produkt in einer Probirröhre bei sehr allmählich steigender Temperatur, so legt sich am oberen Theil der Glaswand sehr bald ein Anflug von gelbem Schwefel an, bald schwach, bald etwas kräftiger, aber bei regelrechtem Verfahren stets gering. Er vermehrt sich nicht durch andauerndes Erhitzen bei derselben Temperatur.

Die Schwefelblüthe enthält in der Regel kleine Mengen erdiger Theile (Asche), die natürlich bei dem schwarzen Rückstande bleibt und sich darin — wegen des grossen Ueberschusses an Schwefel — bei der Darstellung anhäuft. Man fand bei einer Probe 90,3 % brennbaren Bestand mit 9,7 % Asche; in anderen Fällen, so beim Präparat von de Häen, verbrennt der schwarze Rückstand ohne Rest, je nach der Reinheit des Rohmaterials.

Die Eigenschaften des schwarzen Rückstandes, in der beschriebenen Weise dargestellt, sind in manchen Beziehungen recht eigenartig.

Er ist sehr wenig hygroskopisch. In vielen, bei verschiedenen Bestimmungen gelegentlich gemachten Versuchen betrug der Gehalt an Feuchtigkeit im höchsten Falle 8,50 %, im geringsten Falle 0,76 %; im Durchschnitt von 10 Bestimmungen 3,77 %. Dabei waren die Proben mit höherem Wassergehalt dauernd der Luft ausgesetzt, die mit niederem Wassergehalt frisch bereitet in einem verschlossenen Glase aufbewahrt. Auch in dem Glase sind die oberen Schichten wasserhaltiger, als die unteren.

Bei der grossen Schwierigkeit, die Temperatur bei Zersetzung der Mischung im Platingefäss gleichmässig zu erhalten,

war, wie schon bemerkt, ein völlig homogenes Produkt von vornherein nicht zu erwarten. Dies zeigte sich denn auch schon in den Abweichungen der Proben aus verschiedenen Darstellungen in der Dichte. Zur Bestimmung derselben wurde das Produkt jeder Darstellung, vorher fein zerrieben, ohne Rückstand zu lassen durch Seidengaze abgesiebt und aufs innigste gemischt. Der schwarze Körper ist sehr schwer benetzbar durch Wasser, eine Schwierigkeit, die sich leicht durch vorläufiges Anfeuchten des Pulvers mit Weingeist umgehen lässt, den man nach dem Zubringen des Wassers in der Wärme verjagt. Einige Bestimmungen sind ohne Wasser blos mit Alkohol ausgeführt; in jedem Falle wurde aschenfreie Substanz angewendet, und der anhängende gelbe Schwefel vor dem Versuche durch Erhitzen verjagt. Eine Anzahl Darstellungen lieferten so bei der Bestimmung des spec. Gew. Werthe über 2, andere Werthe unter 2:

	2,622	1,952
	2,453	1,899
	2,235	1,896
	2,046	1,884
Mittel	2,339	1,843
		Mittel 1,895.

Für Lösungsmittel ist der schwarze Schwefel wenig zugänglich: weder Wasser noch Alkohol, noch Aether nehmen etwas davon auf, weder in der Kälte, noch im Sieden. Das Gleiche gilt für Chlorwasserstoff, für Salpetersäure, für Königswasser, für Ammoniak und alkalische Aetzlaugen, selbst concentrirten; ebenso für Cyankaliumlösung. Dampft man die Lauge, z. B. Natronlauge, mit dem schwarzen Körper ein, so wird er erst ganz gegen Ende, mit dem Festwerden des Aetznatrons, angegriffen und zu einer humusbraunen Masse aufgenommen. Sie löst sich leicht, mit Hinterlassung eines leichten, sehr zertheilten, sich schwer absetzenden Rückstandes, in Wasser mit tiefbrauner, sehr intensiver Farbe. Selbst ganze Liter Wasser werden von einigen Centigrammen noch sehr deutlich gefärbt. Säuren scheiden aus der alkalischen Lösung einen humusartigen, braunen Niederschlag ab.

Das Verhalten des schwarzen Produktes in der Hitze ist

zum Theil schon früher[1]) geschildert, und mag das dort Angegebene, des Zusammenhanges wegen, hier kurz wiederholt werden. Beim Erhitzen des frisch dargestellten Produktes tritt nach dem Weggang der Feuchtigkeit und des noch anhängenden gelben Schwefels eine Pause ein, bis die Temperatur viel höher, auf etwa 200° oder 300° gestiegen ist, worauf sich reichlich schweflige Säure entwickelt. War die Substanz fein gepulvert, so verhält sie sich dabei ganz wie gemahlener Gyps beim Brennen, sie stellt sich ins Niveau wie eine Flüssigkeit, wird schwebend und scheint zu kochen; im andern Falle, als Schuppen, bleibt sie ruhig im Gefässe liegen. Nach Abgang der schwefligen Säure, mit beginnender Glühhitze, fängt der gebliebene Rückstand Feuer und verbrennt. So bei Luftzutritt.

Bei abgeschlossener Luft, in einem unten zugeschmolzenen Rohr (zu diesem Zweck aus hartem Glase) mit Ableitungsrohr, ist der Vorgang anfangs derselbe bis auf die Kochbewegung bei Entwicklung der schwefligen Säure, welche dann gar nicht eintritt. Die Substanz — gleichviel ob gepulvert oder nicht — bleibt ruhig im Rohr liegen, während sie mit steigender Hitze bis zur vollen Gluth allmählich, aber beträchtlich, an Umfang und an Gewicht verliert.

Nach der Austreibung der ersten Antheile des Flüchtigen, die verhältnissmässig leicht vor sich geht, bietet die Austreibung der folgenden einen steigenden Widerstand, so dass man erst nach stundenlangem fortgesetztem Glühen — selbst bei Mengen von nur einem halben Gramm zehn Stunden und darüber — zu einem einigermassen constanten Glührückstand gelangt. Ein derartiger Versuch z. B., indem man den Fortschritt der Zersetzung nach einander in fünf Stadien bestimmte, ergab (an Procenten des endgültigen Gewichtsverlustes):

nach der $3^3/_4$ — 7 — 9 — 11 — 13 ten Stunde
72,06—12,06—4,40—5,96—5,53 = 100.

Während des ganzen Vorganges verändert sich das Aussehen des schwarzen Körpers — abgesehen von dem Schwinden des Umfangs — in nichts; selbst der zuletzt bleibende Glührückstand bewahrt ganz die äussere Beschaffenheit der ursprüng-

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 48 ff.

lichen Substanz vor dem Glühen. Der freie Raum des Glührohrs bleibt dabei von Anfang bis zu Ende klar und farblos; zu keiner Zeit sind empyreumatische Dämpfe, oder braune Dämpfe von Schwefel oder sonst Derartiges wahrzunehmen. Der Glührückstand ist schwerer entzündlich, als die Substanz vor dem Glühen, verbrennt aber ohne Rest. Es machte keinen erheblichen Unterschied, ob man das Glühen bei langsam durchgehendem Strom von Kohlensäure vornahm (I), oder nur die im Rohr enthaltene Luft vor dem Glühen durch Kohlensäure verdrängte (II) oder die geringe Menge Luft einfach im Apparate beliess (III). Man erhielt im Mittel aus den mehrfachen Versuchen je nach den drei Arten:

bei I.	II.	III.	
43,62 %	43,86 %	43,31 %	Rückstand.

Die Uebereinstimmung ist nur eine zufällige; denn in Wirklichkeit differiren die einzelnen gleichnamigen Versuche, wie dies auch bei einem Produkte, welches seiner Natur nach nie homogen sein kann, zu erwarten. So gingen z. B. die Resultate unter

I von 43,02%—45,44%, die von
II „ 41,66%—44,82%, endlich die von
III „ 42,01%—43,98% auseinander.

Stets beträgt der in der Hitze ausgetriebene Theil mehr — etwa 13% — als der verbleibende Glührückstand, der im Mittel von allen Versuchen zusammen 43,59 % betrug. Nimmt man die Zersetzung in der Glühhitze in geschlossenem Gefäss vor, dessen Gasleitungsröhre in Kalilauge taucht, so ist der Vorgang wesentlich derselbe. Nur ganz zu Anfang, solange sich die im Apparat eingeschlossene Luft noch ausdehnt, sieht man einige Gasblasen entweichen; von da ab und während der ganzen Dauer steht der Spiegel der Kalilauge unbeweglich. Sie färbt sich allmählich lichtgelb und enthält dann — obwohl durch ihre rothbraune Farbe leicht erkennbare Dämpfe von gewöhnlichem Schwefel zu keiner Zeit auftreten — viel Schwefelkalium.

Was den chemischen Bestand des schwarzen Körpers anlangt, so können seiner Entstehung nach nur die Elemente des Fettes und der Schwefel daran Antheil nehmen. Wie

schon die Abweichungen im spec. Gew. an die Hand geben, fällt dieser Bestand sehr ungleich aus: nicht nur bei dem Produkt verschiedener Darstellungen mit grösserem oder kleinerem Zusatz von Oel, sondern auch in den Produkten der auf einander folgenden Antheile einer und derselben Mischung, wie sie sich im Laufe der Darstellung des schwarzen Körpers ergeben. Für die Schwefelbestimmung wurde das betreffende Material deshalb ganz wie bei der Bestimmung des spec. Gew. vorbereitet: aufs feinste zerrieben, durch Seidengaze gesiebt, gründlich gemischt, endlich durch gelindes Erhitzen zuerst von der Feuchtigkeit, dann von dem anhängenden gelben Schwefel befreit.

Aufschliessungen mit Brom, sowie mit Chromsäure (Kaliumbichromat und Schwefelsäure), die man zuerst versuchte, blieben auch nach lange fortgesetztem Sieden und Ueberschuss der Agentien unvollständig, stets ging nur ein Theil des Schwefels in Lösung, während ein zarter, schwarzer, dem Kohlenpulver sehr ähnlicher unaufschliessbarer Rückstand mit Gehalt an Schwefel blieb. Vollkommen und leicht dagegen erfolgt die Aufschliessung mit Aetzkali und Salpeter, die, der Natur des aufzuschliessenden Materials entsprechend, in grösserer Menge (etwa um die Hälfte) als gewöhnlich anzuwenden sind. Ausserdem ist die — bereits oben erwähnte — schwierige Benetzbarkeit des schwarzen Körpers durch Wasser und wässrige Lösungen zu beachten, die erst nach längerem Erwärmen überwunden wird. Mit Kalilauge übergossen, schwimmt er als trockner Staub auf dem Spiegel der Flüssigkeit und giebt so, wenn mit steigender Temperatur die Einwirkung an der Berührungsstelle beginnt, reichlich Gelegenheit zu Verlust durch Verstäubung. Auch zum Zwecke der Schwefelbestimmung ist die Substanz deshalb stets vor dem Zugiessen der Aetzkalilauge mit einigen Tropfen Alkohol befeuchtet worden. Sind so Lauge und Substanz gleichmässig gemischt, so fügt man den Salpeter zu und dampft zur Trockne ab. Mit dem Eintritt dieser letzteren tritt eine bemerkenswerthe Erscheinung ein: die Hauptmasse des Gemisches bildet, in Folge der der radikalen Oxydation vorangehenden Einwirkung des Kalis, einen humusbraunen Salzkuchen, mit einem einige Millimeter breiten weissen Ring an der Wand (von daran aufgestiegener

und fast trocken gewordener Kalilauge). Dieser Salzring färbt sich nun mit dem völligen Trocken- und Festwerden des Aetzkalis lebhaft blau. Das zur Trockne gebrachte Gemisch schmilzt über der Gasflamme sofort und verwandelt sich unter Verschwinden des blauen Ringes und gelinder ruhiger Gasentwicklung aus dem braunen in einen farblos klaren Fluss, der zu einem weissen, ohne Rückstand in Wasser löslichen Salzkuchen gesteht.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes des schwarzen Körpers wurden aus dem Vorrathe von 40 Grm., welchen ich der Güte des Herrn de Häen verdanke, an verschiedenen Stellen drei Portionen entnommen und, wie angegeben, mit Kali und Salpeter aufgeschlossen; man erhielt[1]):

I	II	III	
53,77 %	56,76 %	57,07 %	Schwefel;

also — je nach dem Ausfall der Darstellung der verschiedenen Antheile des Präparats — in einigen Procenten schwankende Werthe; immerhin ist der Gehalt ein ungewöhnlich hoher, über das halbe Gewicht des Präparats hinausgehender.

Bei der Zersetzung durch Glühhitze geht der grösste Theil des Schwefels weg, ein kleinerer bleibt im Rückstande. Dieser letztere, aus obigen Proben erhalten, gab:

I	II	III	
22,56 %	22,50 %	23,33 %	Schwefel;

mithin kommen auf den oben durchschnittlich zu 43—44 % gefundenen Betrag des Glührückstandes beiläufig 10 % Schwefel[2]), während 44—46 % des Gesammtschwefels mit dem verflüchtigten Theil des schwarzen Körpers weggehen.[2])

Bei der, wie erwähnt, unvollkommenen Aufschliessung mit Brom und mit Kaliumbichromat in der Siedhitze, geht nur der bei weitem kleinere Theil von dem Schwefelgehalt des schwarzen Körpers in Lösung; er betrug im Durchschnitt von mehreren Versuchen mit beiden Agentien: mit Brom 13,54 %, mit Bichromat 13,97 %, also gleiche Mengen für beide, nahe $^1/_4$ des Gesammtgehaltes.

Die für den Schwefelgehalt gefundenen Werthe gelten

[1]) Als $BaSO_4$ bestimmt, wie gewöhnlich.

[2]) Neben 33 % bis 34 % kohliger organischer Substanz.

speciell nur für das de Häen'sche Präparat. Die Produkte anderer Darstellungen gaben je nach den Wechselfällen der Darstellung mehr oder weniger abweichende, namentlich bei reichlicher Anwendung von Oel geringere Werthe an Gesammtschwefelgehalt — ohne dass jedoch das obige Bild damit im Wesentlichen verschoben erschiene.

Zu einer endgültig abgeschlossenen Ansicht über den Magnus'schen „schwarzen Schwefel" reichen die im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen nicht zu, lassen aber nichts destoweniger bereits einige bestimmte Folgerungen in Bezug auf seine Natur ziehen. Zunächst ist er, auch im gereinigten Zustande — entgegen der in der eingangs citirten Abhandlung ausgesprochenen Vermuthung — keine blosse Modification des Schwefels. Er ist überhaupt kein homogenes Produkt und besteht vielmehr aus zwei chemisch nicht verbundenen Bestandtheilen, aus Schwefel und aus einem Zersetzungsprodukt des beigemischten Oels. Dieses Zersetzungsprodukt tritt aber bei der Bildung des Magnus'schen „schwarzen Schwefels" in bedeutend grösserem Gewichtsverhältniss auf, als der geringfügige Rückstand erwarten lässt, den das Oel für sich unter gleichen Bedingungen hinterlässt. In der That geht dieser Rückstand bei der Darstellung des Magnus'schen Produktes nicht direct aus dem blossen Oel, sondern aus einer Verbindung nach Art der Schwefelbalsame hervor, die sich schon im Beginn unter dem ersten Eindruck der Hitze bildet. Er ist ein schwefelhaltiges Verkohlungsprodukt, und enthält ausserdem, so gut wie Holzkohle oder Koke, noch bestimmbare Mengen von Wasserstoff; denn ein Gemenge von scharfgetrocknetem „Magnus'schen Schwefel" mit trocknem Bleioxyd giebt beim Erhitzen alsbald wägbare Mengen von Wasser.

Das Präparat enthält ferner, wie aus dem Angeführten zur Genüge erhellt, den Schwefel jedenfalls in zwei verschiedenen Zuständen: einen Theil als integrirenden Bestandtheil des Verkohlungsproduktes, einen andern im freien Zustande. Nur dieser letztere geht mit dem sich verflüchtigenden Theil in der Glühhitze weg, der erstere ist darin beständig. Der freie, chemisch nicht gebundene Schwefel kann unmöglich der gewöhnliche gelbe sein, er stellt vielmehr eine besondere Modi-

fication dar, die, leicht in gewöhnlichen Schwefel umsetzbar, doch im Uebrigen ein gänzlich abweichendes Verhalten zeigt. Die Temperatur seiner Umwandlung in Dampf liegt hoch über dem Siedepunkte des gelben Schwefels; sein Dampf ist farblos, nicht braun; er entwickelt beim Erhitzen unter Luftzutritt schon vor Eintritt der sichtbaren Glühhitze schweflige Säure, ohne alle Feuererscheinung.

Wenn die bis dahin aufgeführten Eigenschaften des freien Schwefels im Präparate von Magnus schon für sich das Vorhandensein einer besonderen eigenartigen Modification erkennen lassen, so ergiebt sich aus seinen weiteren Eigenschaften — diesmal übereinstimmend mit der eingangs citirten Abhandlung — nach verschiedenen Seiten ein interessanter Zusammenhang dieser Modification mit anderweitigen Erscheinungen. In diesem Sinne kommt vor Allem in Betracht die mit seiner Abscheidung unter gewissen Umständen auftretende blaue Farbe. Dahin gehört der lichtblaue Farbenton beim blossen Zusammenreiben des Magnus'schen Präparats mit aufgeschlossenem Kaolin; dahin gehört die beim Eindampfen mit Kalilauge und Salpeter (bei der Schwefelbestimmung) als Ring im Tiegel erscheinende vollblaue Farbe; dahin gehört endlich das Verhalten der Kalilauge nach dem Einleiten der bei der trocknen Destillation des Magnus'schen Präparates übergehenden Dampfes. Die dabei unter Annahme einer etwa lichtgelben Farbe eintretende Bildung von etwas Schwefelkalium ist nur von sehr untergeordneter Bedeutung; denn der dadurch repräsentirte Schwefel beträgt von dem bei der Operation übergehenden (über 40 %) kaum den 20ten Theil. Wird aber diese Lauge nun in einer Platin- oder Silberschale eingedampft, so sieht man sich rings um die Wand über dem Spiegel der Flüssigkeit gleichfalls einen lebhaft blauen Ring bilden, der nach dem Abgiessen der Lauge und Auswaschen des Gefässes haften bleibt und sich im Glühen rasch mit Hinterlassung der blanken Metallfläche verflüchtigt. So konnte sein Gewicht leicht bestimmt werden. Dieser blaue Ring in einer Platinschale von 7 Cm. Durchmesser hatte, bei einer Breite von 5 Mm., ein Gewicht von 0,003 Grm.; da der Ring sonach im Ganzen 11 Quadratcm. bedeckt, so wiegt mithin 1 Quadratcm. 0,27 Milligrm.; angenommen ferner, das spec. Gew. des in Rede

stehenden blauen Schwefels sei das des gelben, also = 2 (es ist wahrscheinlich viel höher), so ergäbe sich die Dicke der blauen Schichte = 0,0015 Mm., ein Beweis eines höchst ausgeprägten Färbevermögens. — Die Fähigkeit, mit passenden Substraten eine blaue Farbe zu geben, hat er mit dem aus Lösungen von Natriumschwefelleber sich abscheidenden Niederschlag gemein, wie dies bereits in der oben angezogenen Abhandlung näher erörtert worden. Eine weitere Analogie mit diesem besteht in dem Umstande, dass in beiden der blaufärbende Schwefel stets nur in Gesellschaft eines anderen Körpers auftritt, dem er fest anhaftet: nämlich bei jenem Niederschlage Schwefeleisen, bei dem Magnus'schen Präparate eine schwefelhaltige Kohle. Damit ist aber eine charakteristische Eigenthümlichkeit des blaufärbenden Schwefels signalisirt, der man in allen Phasen seines Auftretens begegnet. Wenn diese Eigenthümlichkeit seiner Reindarstellung und folglich der genaueren Feststellung seiner Natur schon ein schweres Hinderniss bietet, so wird diese noch namhaft durch eine weitere gesteigert — nämlich durch seine Unbeständigkeit im freien Zustande, in welchem sich sofort seine ausgesprochene Neigung geltend macht, in gelben Schwefel umzuschlagen. Dem gegenüber steht im Gegensatz seine recht erhebliche Beständigkeit im Zustande der Adhäsion an feste Körper, ein stark ausgeprägtes Vermögen, welches er mit den eigentlichen Farbstoffen gemein hat. Beim Magnus'schen Präparat erklärt diese kräftige Adhäsion den zunehmenden Widerstand bei der Austreibung in der Hitze; sie erklärt die Leichtigkeit, mit der metallisches Platin, Silber, Schwefelblei blau anläuft mit Schwefel und Schwefelverbindungen; sie erklärt aber auch ganz besonders das Verhältniss zu Silicaten, d. h. die Bildung von blauem Ultramarin; denn darüber, dass dieser nichts weiter ist als ein durch die in Rede stehende Modification des Schwefels blau gefärbtes Silicat, kann kaum noch Zweifel herrschen. Das seine Bildung einleitende Schwefelnatrium ist die Quelle jener Modification, das aufgeschlossene Thonerdesilicat bietet mit der weit ausgedehnten adhärirenden Fläche, die ihn mit grösster Energie wie das Platin anzieht, auf sich niederschlägt und ihm im Bann dieser kräftigen Adhäsion die Beständigkeit verleiht — das geeignetste Substrat für die Entwicklung der blauen

Farbe. Ein Rütteln an dem Bau des Mediums der Adhäsion, des Silicates, durch noch so verdünnte aufschliessende Säuren — und das Blau verschwindet unter Verwandlung in gelben Schwefel.

Das Widerspiel der Beständigkeit des Blau im Ultramarin ist seine ephemere Existenz in dem bekannten Versuche von Wöhler: im Moment des Eingiessens von Schwefelwasserstofflösung in Eisenchloridlösung entsteht Blau; aber es findet keinen Körper zum Adhäriren und im nächsten Moment ist es dahin unter Abscheidung von Schwefelmilch. Ebenso bei der Zersetzung von Schwefelsäureanhydrid (in Hydrat gelöst) durch den galvanischen Strom: an der negativen Electrode bilden sich unter Entwicklung von SO_2 blaue Streifen, die bei Verdünnung mit Wasser zu Schwefelmilch werden.[1])

Ebenso endlich entsteht bei der Einwirkung von SO_2 auf nitrose (nitroxylschwefelsäurehaltige) Säuren ein Violettblau, welches nach einiger Zeit verschwindet (Lunge).

Auch manche schwefelhaltige organische Verbindungen entwickeln z. B. unter hohem Druck bei Erhitzung in geschlossenen Röhren ein solches flüchtiges Blau.

Wo die blaufärbende Modification des Schwefels in dickeren Schichten auftritt, die kein Licht mehr durchlassen, erscheint er, je nach dem Grade der Zertheilung, gewöhnlich mattschwarz, wie dies beim Ultramarin auf nassem Wege angegeben worden, seltener graphitartig glänzend. In dieser compacten Form ist er aller Wahrscheinlichkeit nach ein Bestandtheil des sogenannten Spencemetalls, eines durch Zusammenschmelzen erzeugten Gemisches von Schwefel mit Schwefeleisen. Nicht minder hat die Vermuthung viel für sich, dass er in einem industriellen Erzeugniss gänzlich verschiedener Art, im „vulkanisirten“ Kautschuk eine Rolle spielt. Ebenso ist bei manchen Schlacken der Eisenhütten die auffallend blaue Farbe wohl auf Ultramarinbildung zurückzuführen, wie sie in dem feuerfesten Futter der Sodaöfen, sowie der Oefen zur Fabrikation von Schwefelnatrium ja bereits nachgewiesen ist. Eine solche Schlacke aus einem Martinofen von Hörde zeigt eine einen halben Centimeter starke, von der der Luft beim Erkalten

[1]) Wiedemann, Elektr. 1, 336.

ausgesetzt gewesenen Oberfläche ausgehende, stark blaue, von der dunkelgrauen Masse auffallend abstechende Schichte, deren Farbe beim Behandeln mit Säure alsbald verschwindet. Endlich dürfte ein Zusammenhang mit den vorgebrachten Thatsachen noch zweier Körper zu erwähnen sein, die bis jetzt in die Litteratur als chemische Verbindungen eingeführt sind. Der eine ist das von R. Weber sehr eingehend untersuchte blaue Produkt der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf gelben Schwefel, welches angesichts der grossen Schwierigkeit bei der Manipulation mit Anhydrid vielleicht richtiger als blosse Lösung von blauem Schwefel anzusehen sein möchte. Der andere Körper ist die von Schützenberger durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über dunkelrothglühenden Platinschwamm erhaltene schwarze, zerreibliche Substanz, der er die Formel Pt_2S_2C, aber ohne genügenden Nachweis ihres Charakters als wirkliche chemische Verbindung, giebt. Die Existenz einer solchen Verbindung ist schon an sich nicht sehr wahrscheinlich; dagegen legt das Verhalten des Platins gegen Schwefel in der Glühhitze die Vermuthung nahe, dass man es auch in diesem Fall mit einem blossen Gemenge zu thun hat, worin der schwarze Schwefel die massgebende Rolle spielt. Beim Eintragen von Schwefelblumen in eine glühende Platinschale überzieht sich diese[1]) mit hochblauen Flecken, die bei weiterem Eintrag einen tief schwarzen Belag bilden, der bei verstärktem Glühen unter Hinterlassung der blanken, völlig unangegriffenen Metallfläche verbrennt. Das Verhalten des Schützenberger'schen Präparates — seine Unlöslichkeit in Chlorwasserstoff, in Salpetersäure und Königswasser — erklärt sich dann als schützender Ueberzug des Platins mit dem unangreifbaren schwarzen Schwefel von selbst.

Braunschweig, im Februar 1891.

[1]) S. obige Abhandlung a. a. O.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXXIII. Ueber die Constitution des Benzols;

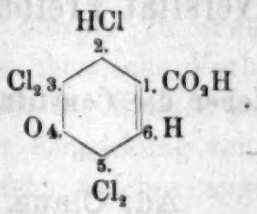
von

Ad. Claus.

Im letzten Heft von Liebig's Annalen (261, 208) findet sich eine ausführliche Arbeit Zincke's „über die Einwirkung von Chlor auf Oxybenzoësäuren", deren theoretische Einleitung sich eingehend mit der Constitution des Benzols beschäftigt und wesentlich dazu bestimmt zu sein scheint, die bei der genannten Reaction erhaltenen Resultate als Argumente gegen meine Anschauungen über die Bindungsverhältnisse des Benzols auszunutzen. — Wenn ich mich demgegenüber veranlasst erachte, für die centrale Diagonalstructur des Benzols einzutreten, so habe ich eigentlich recht leichtes Spiel, da es sich nur darum handelt, die letzten Schlussfolgerungen Zincke's zu wiederlegen, die lediglich missverständlichen Auslegungen der meiner centralen Benzolformel zu Grunde liegenden Begriffe entsprungen sind: Vor Allem befinde ich mich diesen Einwürfen Zincke's gegenüber in der besonders günstigen Lage, dass ich das ganze, von ihm angeführte und benutzte experimentelle Material als solches, ebenso wie alle von Zincke den einzelnen Verbindungen und ihrer Entstehung gegebenen Deutungen gelten lassen und übernehmen kann, ohne für die folgenden theoretischen Erörterungen auch nur die Berechtigung oder die Wahrscheinlichkeit dieser Annahmen der Discussion zu unterziehen.

Indem ich also hier von meinen eignen Ansichten über die Natur der sogenannten Ketochloride, wie Zincke diese Verbindungen bezeichnet hat, absehe, folge ich nicht nur widerspruchslos den Annahmen Zincke's über die Entstehungsart dieser Verbindungen, sondern nehme auch mit ihm ohne Weiteres an, dass für die Pentachlorketohydrosäure, welche aus der p-Oxybenzoësäure durch Einwirkung von

Chlor erhalten wird, und deren Entstehung Zincke (S. 235) ganz besonders als entscheidend gegen die Diagonalformel hervorgehoben hat, die folgende Structurformel wirklich bewiesen wäre:



Die Bedeutung der genetischen Beziehung einer Säure von dieser Zusammensetzung zu der p-Oxybenzoësäure, resp. zu deren Dimeta-Dichlorderivat würde darin bestehen, dass für letzteres die Addition von vier Chloratomen an vier benachbarten Kohlenstofatomen des Benzolsechsecks — nach der im vorstehenden Schema gebrauchten Bezeichnungsweise: an den Stellen 2, 3, 4 und 5 — zu constatiren ist. Will man diese Addition der 4 Chloratome, wie es gewöhnlich geschieht, als paarweise vor sich gehend auffassen, so gelangt man a priori zu drei verschiedenen Möglichkeiten für die gegenseitige Beziehung der zwei Kohlenstoffatome, für welche jedesmal die paarweise Addition von zwei Chloratomen erfolgt sein kann.

1. Die eine Addition von zwei Chloratomen erfolgt an den beiden Kohlenstoffatomen 2 und 5, die andere an 3 und 4, also einerseits an einem paraständigen, andererseits an einem orthoständigen Kohlenstoffpaar.

2. Die beiden Additionen erfolgen nach der Gruppirung: 2—4 und 3—5; also symmetrisch in zwei Metastellungen.

3. Die Additionen gehen nach den Gruppirungen: 2, 3 und 4—5 vor sich, erfolgen also gleichfalls symmetrisch, aber in zwei Orthostellungen.

Da die Frage, ob man auch mit Additionen in Metastellung zu rechnen habe, vor der Hand zweifellos jeder praktischen Bedeutung entbehrt, so kann ich die sub 2 abgeleitete Möglichkeit ausser Betracht lassen, und ich gebe somit Zincke ohne Weiteres zu, dass — bei der Voraussetzung der Richtigkeit der von ihm für das Ketochloridderivat der

p-Oxybenzoësäure aufgestellten Formel — mit der Darstellung dieser Verbindung der Beweis dafür erbracht ist:

> dass bei dieser Addition von Chlor wenigstens eine Addition an zwei zueinander benachbart stehenden Kohlenstoffatomen erfolgt, und dass damit im Allgemeinen die Möglichkeit der orthoständigen Addition am Benzolkern überhaupt nachgewiesen ist.

Weiter aber, vor Allem in Betreff der Art und der Form, wie die bei diesen Additionen zur Wirkung kommenden Valenzen vorher gebunden waren, und in Betreff der Frage, ob die zwei addirenden Valenzen, soweit sie zwei benachbarten Kohlenstoffatomen angehören, vorher zu einer sogenannten doppelten Bindung, zu einer Aethylenbindung ausschliesslich mit einander verbunden sein müssen, — beweisen die Untersuchungen über die Ketochloride auch unter den gemachten Suppositionen absolut Nichts. — Und wenn Zincke in seiner Abhandlung S. 235 zum Schluss seiner theoretischen Einleitung sagt:

> „Die Ueberführung der p-Oxybenzoësäure in eine Ketonsäure mit sechsgliedrigem Ring spricht also gegen das Vorhandensein von drei Diagonalbindungen in jener Säure und damit auch, so lange . . , im Benzol selbst . . ."

so ist das eben ein Trugschluss: Es ist eine Ueberschätzung der Beweiskraft der von ihm nachgewiesenen Thatsache. Denn diese spricht nur dagegen, dass die, bei diesen Additionen von Chlor an gewisse Hydroxylbenzolderivate paarweise zur Geltung kommenden, Valenzen in Parabeziehung zu einander stehenden Kohlenstoffatomen angehören oder angehören müssen; ob diese Valenzen aber vor der Reaction in den Phenolen nicht mit Valenzen paraständiger Kohlenstoffatome in bindender Beziehung stehen oder stehen können, darüber, wie gesagt, ist man aus der erwähnten Thatsache einen directen Schluss abzuleiten nicht berechtigt.

Will man der hier gewonnenen Erfahrung über die Entstehungsart der Ketochloride einen allgemeineren Ausdruck geben, so wird man diesen nur dahin fassen dürfen, dass unter Umständen die Addition am Benzolkern an orthoständigen Kohlenstoffatomen erfolgen kann. Denn mag man von den

Untersuchungen Zincke's und ihrer beweisenden Bedeutung halten, so viel man will; zweifellos in viel sichererer und unanfechtbarerer Weise haben die Arbeiten Baeyer's über die Einwirkung von Wasserstoff auf Terephtalsäure die Thatsache festgestellt, dass in diesem Fall die directe erste Addition von zwei Wasserstoffatomen an den beiden paraständigen Kohlenstoffatomen des Benzolkernes, an welche die Carboxylgruppen gebunden sind, erfolgt. Wenn man von der Möglichkeit, dass einmal ähnliche Thatsachen aufgefunden werden, die auf additionelle Vorgänge in Metastellung hinweisen, absieht, so präcisiren sich unsere heutigen Kenntnisse von den Additionen am Benzolkern also dahin, dass die letzteren sowohl für in Parastellung stehende, wie für benachbarte Kohlenstoffatome constatirt sind, und dass, ob die eine oder andere Art von Addition eintritt, wesentlich von der Art und dem Charakter der am Benzolkern bereits angelagerten Bestandtheile einerseits, und von der Natur der Addenten andererseits abhängig ist.

Offenbar wird man dieser Erkenntniss entsprechend heute von einer wissenschaftlich zu acceptirenden Structurformel für das Benzol verlangen müssen, dass sie auch dieser doppelten Reactionsfähigkeit eine einfache und natürliche Interpretation bietet; dass sie den Bindungsbeziehungen der den Benzolkern zusammenhaltenden achtzehn Kohlenstoffvalenzen einen klaren und deutlichen Ausdruck giebt, aus dem sich nicht nur die allgemeinen, sogenannten aromatischen Eigenschaften der Benzolderivate folgern, sondern der auch in specieller Beziehung zu verstehen gestattet, wie aus der Lösung derselben Bindungsform bei den Additionen ohne Umlagerung bald benachbarten, bald paraständigen Kohlenstoffatomen angehörende Valenzen zur Wirkung kommen können. Aehnliche Ueberlegungen sind es bekanntlich gewesen, welche einige Chemiker zu der ausserordentlichen Hypothese geführt haben, dass für das Benzol zur Erklärung seines Verhaltens zwei Formeln zugleich angenommen werden könnten (?) oder müssten (?)! Wie weit in letzterer Hinsicht das Eine oder das Andere gemeint ist, lässt sich bis jetzt aus den uns zugänglich gemachten Andeutungen mit Bestimmtheit nicht ersehen: Und dadurch, dass die Bezeichnung

„Grenzformeln“ [1]) für die beiden Structurformeln, welche zugleich neben einander die Constitution des Benzols vorstellen sollen, gebraucht ist, wird dem Chemiker der Begriff, oder auch nur der Gedanke einer solchen Doppelstructur gewiss um Nichts verständlicher; ebenso wie der Ausspruch [2]), dass die eine Formel mehr den statischen Verhältnissen, die andere besser den dynamischen Beziehungen des Benzols Rechnung trage, genauer besehen auch nichts weiter ist, als eine Phrase, welche den chemischen Begriff einer Constitutionsformel nicht irritiren kann.

Noch deutlicher und directer spricht sich die Verlegenheit um einen präcisen Ausdruck für die Constitution des Benzols, welcher den oben gestellten Anforderungen wirklich genügt, darin aus, dass Zincke die einfache Sechseckformel nicht nur wieder zur Benutzung hervorholt, sondern auch für die einzige, gegenwärtig brauchbare erklärt und als solche empfiehlt. — Mit dieser Formel will jedoch Zincke, wie er S. 211 ausdrücklich sagt:

> „weder den Gedanken an dreiwerthige Kohlenstoffatome, noch an ungesättigte Affinitäten verbinden, noch auch will er sie mit der centrischen Formel Baeyer's identificiren“;

er will also mit einem Worte nicht — wie es die Formel als solche allerdings thut — überhaupt auf die Vorstellung von Bindungen zwischen den vierten Valenzen der Benzolkohlenstoffatome verzichten; er verzichtet nur darauf, dieser Vorstellung in der Formel des Benzols einen Ausdruck zu geben! —

Wenn man S. 211 die folgenden Worte Zincke's liest:

> „Man wird das Benzol als einen aus sechs einfach gebundenen Kohlenstoffatomen bestehenden Ring anzusehen haben, in welchem noch sechs (soll wohl heissen: drei!?) innere Bindungen vorhanden sind“,

so kann man nicht zweifelhaft sein, dass mit der Annahme von „innern Bindungen“ unbestreitbar das Bindungsprinzip, welches der Kekulé'schen Benzolformel zu Grunde liegt, aufgegeben, dagegen, wenigstens solange nicht von

---

[1]) Ber. 23, 1285. [2]) Das. 23, 1010.

dem symmetrischen Zusammenhalt des Benzolkernes abgesehen wird, der Grundgedanke meiner Benzolformel ausgesprochen und anerkannt ist. Wie Zincke aber in der weiteren Verfolgung dieser Betrachtungen ernstlich die Behauptung vertreten kann:

> „diese inneren Bindungen des Benzols befänden sich in einem so labilen Zustand", „dass von einer bestimmten Lage derselben nicht die Rede sein könne", „sodass wir sie für fast alle Betrachtungen als nicht vorhanden ansehen dürften" . . . .

das ist mir mehr als unerfindlich. — Dass in gewissen Benzolderivaten, in welchen in Folge der Vertretung einzelner Wasserstoffatome durch andere Elementaratome oder durch Atomgruppen die symmetrische Atomgruppirung mehr oder weniger gestört ist, unter dem Einfluss gewisser, energisch wirkender Reagentien diese innern Bindungen mehr oder weniger leicht und auch in verschiedenem Sinn zur Lösung gebracht werden können unter Bildung von Additionsprodukten, wie ja in solchen Verbindungen unter Umständen schliesslich die Ringbindung selbst gesprengt werden kann, das sind allerdings Thatsachen, die durch das Experiment festgestellt sind; wie aber daraus der Schluss folgen soll, dass in dem Benzol selbst, für welches derartige Reactionen in diesem Sinne nicht entfernt zur Geltung kommen, die innern Bindungen als labil anzunehmen seien, — das wird an und für sich nicht wohl zu verstehen sein, muss aber gerade hier um so widersinniger erscheinen, als im Gegentheil die charakteristischen, sogenannten aromatischen Eigenschaften, vor Allem auch die grosse Beständigkeit des Benzols und der meisten Benzolderivate, die in dem Vorhandensein dieser innern Bindungen ihre ebenso einfache wie elegante Erklärung finden, viel mehr auf eine gewisse Innigkeit und Beständigkeit dieser innern Bindungen hinweisen, als eine Labilität derselben anzunehmen gestatten.

Welches der Ausgangspunkt ist, von dem aus sich die merkwürdigen Schlussfolgerungen Zincke's so allmählich entwickeln, habe ich schon oben angedeutet: Aus den Untersuchungen, welche nachweisen, dass die Addition von Chlor

zu Phenolen an benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzols stattfindet, zieht er zunächst den Schluss (S. 209):

„dass also von Parabindungen nicht die Rede sein kann, wenn nicht beliebige Aenderungen in der Lage der innern Bindungen bei den Umwandlungen jener Benzolderivate angenommen werden".

Nach einigen allgemeinen Bemerkungen fährt er dann S. 210 fort:

„So wie die Verhältnisse jetzt liegen, darf bei diesen und ähnlichen Reactionen nicht ohne Weiteres die Umlagerung der innern Bindungen in Abrede gestellt werden" u. s. w.

Und eine Seite weiter, S. 211, da erscheinen nun auch bereits im Benzol selbst die innern Bindungen sich in einem labilen Zustand zu befinden, so dass „von einer bestimmten Lage dieser Bindungen nicht die Rede sein kann" — „für fast alle Betrachtungen dürfen wir sie als nicht vorhanden ansehen!"

So oft Zincke bei dieser, wie auch bei seinen andern Deductionen meine Diagonalformel in Betracht zieht, geht er auffallender Weise immer von der Voraussetzung aus, resp. er kommt immer wieder auf die Voraussetzung zurück, dass die centralen Bindungen in meiner Formel nichts anderes als einfache Parabindungen wären, d. h. dass sie nichts weiter als die im gewöhnlichen Sinn erfolgten, einfachen gegenseitigen Ausgleichungen je zweier Valenzen, welche zwei in Parastellung stehenden Kohlenstoffatomen zugehören, ausdrückten und bedeuteten! Es muss dies um so auffallender erscheinen, als Zincke zweifellos meine verschiedenen Abhandlungen über diesen Gegenstand genau kennt und ja S. 216 selbst hervorhebt:

„(Claus) giebt derselben (nämlich der Diagonalformel) aber eine, meiner Meinung nach, wesentlich andere Deutung, als früher, er sagt jetzt: „etc.

Freilich citirt nun Zincke nicht etwa eine der verschiedenen Definitionen, welche ich speciell zum Zweck der präcisen Darstellung meiner Begriffe und Auffassungen entwickelt habe, sondern er bezieht sich hier auf ein kurzes Resumé, welches am Schluss meines ersten Aufsatzes, aber zu einem ganz speciellen Zweck, gegeben ist — nämlich zu dem Zweck, um zu zeigen, dass die Diagonalformel und die Kekulé'sche

Formel nicht in absolutem Gegensatz zu einander stehen. Wenn ich daher in jener Bemerkung sage:

> „Die sechs centralen Valenzen sind in der centralen Bindung so ausgeglichen, dass sie unter Umständen auch als drei, zwischen je zwei orthoständigen Kohlenstoffatomen ausgeglichene Bindungen zur Geltung kommen können; sie repräsentiren also im gewissen Sinne geradezu die doppelten Bindungen der Kekulé'schen Formel."

so sieht man leicht: hier ist der Schwerpunkt gerade auf diese Seite der Reactionsfähigkeit der centralen Bindungen gelegt, um zu zeigen, dass alles, was nach der Kekulé'schen Formel leicht Erklärung findet, durch die Centralformel ebenso gut erklärt wird. Wenn aber Zincke S. 216 meine soeben citirte Bemerkung dahin interpretirt, dass er meint:

> „Das heisst schliesslich doch nichts anderes, als dass bei der Bildung eines Benzolderivates die centralen Bindungen in Aethylenbindungen übergehen (?!) — oder auch, dass es Benzolderivate giebt, in welchen die Bindungsverhältnisse wechseln, für welche also eine bestimmte Formel nicht gegeben werden kann; es heisst mit anderen Worten, dass die Bindungen labil sind."

so hat Zincke wirklich nichts besseres thun können, als sofort hinzuzusetzen, dass er nicht wage zu entscheiden, ob ich mich mit dem, was er aus meinem Satze herauslese, einverstanden erklären würde. In der That bedarf es eigentlich kaum noch einer besondern Ausführung, um zu beweisen, dass das von mir Gesagte und das von Zincke Herausgelesene auch nicht im entferntesten das Gleiche ausdrücken, sondern eher gegensätzlichen Vorstellungen Ausdruck geben. Wenn ich nämlich meine Anschauung noch einmal kurz zusammenfasse: so besteht der Vorgang bei den sogenannten Additionsreactionen aromatischer Verbindungen darin, dass von den zu der gemeinschaftlichen centralen Bindung verschmolzenen sechs Valenzen des Benzolkernes entweder einige paarweise, oder auch alle aus diesem Bindungsverhältniss sich lösen, um statt dessen die zur Addition kommenden Atome zu binden. Dabei können die aus der centralen Bindungsform ausscheidenden Valenzen unter Umständen auch so zur Geltung kommen, wie

zwischen je zwei orthoständigen Kohlenstoffatomen ausgeglichene Bindungen; und in diesem Sinne repräsentiren geradezu die centralen Valenzen auch die doppelten Bindungen der Kekulé'schen Formel: — „Und nun frage ich, wo will man in dieser Anschauung auch nur eine Ahnung davon finden," dass bei der Bildung eines Benzolderivates (?) die centralen Bindungen in Aethylenbindungen übergingen? — Oder dass es Benzolderivate gäbe, in welchen die Bindungsverhältnisse wechselten, so dass die Bindungen im Benzol als labil anzusehen seien und eine bestimmte Formel nicht aufgestellt werden könne?

Dass es — wie Zincke auf S. 216 fortfährt — zur Erklärung der von ihm supponirten „labilen Bindungen" des Benzols nicht der Annahme einer Verschmelzung der sechs centralen Valenzen bedarf, kann doch wahrhaftig nicht als ein ernstlicher Einwand gegen die letztere hingestellt werden, zumal mit der Hypothese der „labilen Bindungen" im Benzol (abgesehen von dem Widerspruch zu den einfachsten Eigenschaften) überhaupt jede bestimmte Constitutionsformel unverträglich ist. Wenn aber Zincke meint:

> „die Annahme der Verschmelzung der sechs centralen Valenzen sei mit dem, was wir heute unter gegenseitiger Bindung verstehen, unvereinbar" —

so darf ich diese Einwendung nicht unerwidert lassen, sondern muss sie auf ihren wahren Werth, nämlich auf den einer durchaus ungerechtfertigten Behauptung zurückführen. — Allerdings als wesentlich verschieden von dem, was wir heute unter einfachen und mehrfachen Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen verstehen, müssen diese centralen Bindungen selbstverständlich anerkannt werden; Und dafür wird es auch gleichgültig sein, wenn man dem Begriff der chemischen Valenzen eine von der gewöhnlichen Auffassung etwas abweichende Definition giebt. Warum es aber mit einander unvereinbar sein soll, dass die Kohlenstoffvalenzen, ebenso wie sie paarweise zwei Kohlenstoffatome einmal oder mehrmal verbinden, auch in der Anzahl sechs zwischen sechs verschiedenen, aber in einer bestimmten Relation zu einander stehenden Kohlenstoffatomen noch eine gemein-

schaftliche, gewissermassen in einem Punkt verschmolzene Bindung vermitteln können, dafür scheint mir doch jede logische Begründung zu fehlen. Und wer sich bis heute unter gegenseitiger Bindung immer nur den Ausgleich von zwei Valenzen gedacht hat, der wird eben diese Annahme aufgeben und seinen Begriff von gegenseitiger Bindung erweitern müssen. Sonst müsste er ja auch gerade so gut von manchen Eigenschaften und Reactionen des Benzols und seiner Derivate sagen, sie seien unvereinbar mit den Begriffen, die wir uns bis heute aus den Eigenschaften anderer, fetter, Verbindungen abgeleitet haben; und er müsste dann wohl auch diesen Reactionen als unstatthaft und unrichtig seine Anerkennung versagen.

Was ich bei Gelegenheit meiner letzten Entgegnung[1]) gegen Bamberger in den folgenden Worten ausgesprochen habe:

„Dass die aromatischen Verbindungen ihre besonderen Eigenschaften und Eigenthümlichkeiten, welche wir als aromatische zu bezeichnen pflegen, einer besonderen Thätigkeit, einer eigenartigen Function einzelner Kohlenstoffvalenzen verdanken, ist durchaus nicht ein neuer Gedanke, sondern klar genug und wiederholt gerade von mir bei der Entwicklung meiner Diagonalformel für das Benzol ausgesprochen und hervorgehoben worden. Ob man für diese eigenartige Function die Bezeichnung „eines Zustandes", wie Bamberger es thut, gebrauchen will, ändert an der Sache selbst und ihrer Bedeutung zunächst Nichts. — Der Unterschied in Bamberger's und meinen Ansichten beginnt erst bei der Frage, wodurch diese eigenartige, besondere Wirkungsweise der Kohlenstoffvalenzen bedingt ist, worauf sie beruht."

das gilt heute auch gerade so gegenüber Zincke. Denn, wenn er auch noch nicht ganz consequent ist, so kann er sich doch wiederholt und immer wieder bei seinen theoretischen Betrachtungen der Ansicht nicht verschliessen, dass diejenigen Bindungen im Benzol, an welche gerade die aromatischen Eigenschaften geknüpft sind, nicht den Aethylenbindungen der Kekulé'schen Formel entsprechen können, son-

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 459.

dern als etwas Besonderes, von den Bindungsformen fetter Kerne wesentlich Verschiedenes aufgefasst werden müssen. Während aber Bamberger es sich genügen lässt, durch Einführung der Namen: „Actueller und potentieller Zustand“ wenigstens eine Bezeichnung für diese besondere Thätigkeit der hier in Betracht kommenden Benzolvalenzen zu gewinnen, jedoch nur einräumt, dass er vorläufig keine schärferen Definitionen geben könne, aber dieselben von der Entwicklung unserer Wissenschaft erwartet, charakterisirt Zincke die Functionen der innern Valenzen direct dadurch, dass er ihre Bindungen als „labile Bindungen“ bezeichnet, und zwar labil derart, dass sie die Aufstellung einer bestimmten Constitutionsformel für das Benzol nicht zulassen und überhaupt für fast alle Betrachtungen als gar nicht vorhanden angesehen werden dürfen. Es wird schwer sein, sich ganz klar darüber zu werden, wie diese Labilität der innern Valenzen gemeint ist, wenn man den Begriff zu Grunde legt, den wir sonst in der Chemie mit der Bezeichnung „labil“ verknüpfen. Denn nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch würde man unter „labilen innern Bindungen“ solche zu verstehen haben, welche ihre Valenzen leicht und auf den geringsten Anstoss hin in andere, neue, beständigere Bindungen übergehen lassen, jedoch so, dass dabei gerade nicht wieder innere Bindungen entstehen. Das kann aber offenbar Zincke's Meinung nicht sein; denn damit würden ja unsere einfachsten und fundamentalsten Erfahrungen von der Natur und den Eigenschaften der aromatischen Verbindungen im directesten Widerspruch stehen. Vielmehr lässt sich dem, für das Zincke die Bezeichnung „labil“ anwendet, nach meiner Auffassung keine andere Deutung geben als die, dass in dem Benzol die sechs innern Valenzen ununterbrochen zu drei innern Bindungen gegenseitig ausgeglichen sind und bleiben, und dass nur die paarweise Anordnung der je zwei Valenzen, welche allemal zu einer Bindung vereinigt sind, eine fortwährend wechselnde und sich verändernde ist, sodass wir allerdings von denjenigen Formelbildern, welche immer nur einer derartigen Anordnung Ausdruck geben, keines als eine genügende und erschöpfende Constitutionsformel für das Benzol anerkennen können. — Wenn ich demnach, freilich

wie man sieht, nur unter der ausdrücklich gegebenen Beschränkung für die Bezeichnung „labil", bis hierher den Argumentationen Zincke's zu folgen vermag, so bin ich doch weit davon entfernt, zuzugeben, dass es deshalb überhaupt unmöglich sei, für das Benzol eine umfassende einheitliche Constitutionsformel zu geben.

Unverkennbar entwickelt sich die Schwierigkeit, welche sich der Ableitung einer einheitlichen Benzolformel auf dem von Zincke eingeschlagenen Wege unüberwindlich entgegenstellt, vor Allem aus dem Wechsel der jedesmal die einzelnen innern Bindungen bildenden Valenzenpaare. Solange man diese einzelnen Bindungsphasen, wenn ich so sagen darf, jede besonders für sich in der Constitutionsformel des Benzols zum Ausdruck bringen zu müssen glaubt, wird man erklärlicher Weise zu einem einheitlichen Formelbild nicht gelangen können. Sobald man aber die nach meiner Ansicht durch Nichts bewiesene und wohl auch an und für sich unbeweisbare Annahme, dass auch für diese innern Bindungen die Valenzen nur paarweise zum Effect kommen könnten, gar nicht macht, so ist sofort die erwähnte Schwierigkeit vollständig gehoben! — Wie ich schon wiederholt hervorgehoben habe, wird man heute bei den Ueberlegungen über das Wesen der aromatischen Körpergruppe der Consequenz nicht ausweichen können, dass von den achtzehn Kohlenstoffvalenzen, welche das symmetrische Ringsystem von sechs Kohlenstoffatomen zu einem Benzolkern zusammenhalten, sechs Valenzen, und zwar symmetrisch von jedem Kohlenstoffatom je eine, ganz anders, als die zwölf zur Erhaltung der geschlossenen Ringbildung dienenden Valenzen, functioniren, und dass sie also auch in einer andern, als der gewöhnlichen Bindungsform zur Wirkung kommen und ihre Anziehung ausgleichen müssen. Was liegt nun da nach den oben ausgeführten Betrachtungen näher, als die Vorstellung, dass diese eigenthümliche Bindungsform, welche den aromatischen Verbindungen wesentlich ihren Charakter verleiht, gerade in der nichtpaarweisen Valenzausgleichung, in der gemeinschaftlichen, centralen Verschmelzung der sechs symmetrischen inneren Valenzen besteht? Eine Vorstellung, aus der sich die so wichtige Thatsache, — dass bei bestimmten Reactionen,

für welche nicht alle sechs centralen Valenzen auf einmal in Anspruch genommen werden, wie vor Allem bei Additionen, die paarweise Entnahme derselben aus der centralen Verschmelzung je nach den Umständen in verschiedener Anordnung erfolgen kann, — ganz von selbst und als selbstverständlich erklärt, ohne dass man deshalb für die Constitution des Benzols an eine irgendwie unbeständige oder wechselnde (labile?) Bindung zu denken hätte. Uebrigens selbst wenn man — und damit komme ich noch einmal auf die schon oben berührte Einwendung Zincke's zurück — principiell von der Hypothese, dass alle chemischen Bindungen stets nur in der paarweisen gegenseitigen Ausgleichung zweier Valenzen bestehen müssen, nicht abgehen will, so lässt sich leicht zeigen, dass man schliesslich auch mit dieser Hypothese bei genauerem Eingehen in die logischen Consequenzen derselben zu nichts Anderem geführt wird, als zu derselben centralen Constitutionsformel für das Benzol! — Denkt man sich nämlich nach Zincke die paarweisen innern Bindungen des Benzols „labil" und die Labilität, wie oben ausgeführt, darin bestehend, dass diejenigen zwei innern Valenzen, welche in diesen Bindungen gegenseitig ihre Anziehungen ausgleichen, fortwährend wechseln, so muss man bei der zweifellos symmetrischen Natur des Benzols folgerichtig weiter schliessen, dass dieser Wechsel ein regelmässiger und sich regelmässig nach bestimmtem Intervall wiederholender ist. Man gelangt also damit zu der Vorstellung von gleichmässig wiederkehrenden Perioden, deren jede in constanter Folge dieselbe Anzahl von einzelnen Bindungswechseln umfasst, und mit deren Auffassung als zusammengehöriger Ganzer die Grundlage für einen einheitlichen Ausdruck dieser Bindungsverhältnisse gegeben ist. — Nun aber wird man sich weiter den regelmässigen Wechsel der innern paarweisen Bindungen innerhalb einer solchen Periode wohl nicht anders denken können als derart, dass eine jede der sechs Valenzen mit einer jeden der fünf andern während des fünften Theiles der Zeitdauer der Periode, aber unter gegenseitigem Ausgleich der ganzen Anziehung verbunden ist; und — ohne dass man in eine besondere Speculation über die jedenfalls als sehr kurz zu supponirende

Zeitdauer einer solchen Periode einzutreten braucht — wird es klar sein, dass die ganze Summe des Bindungseffectes, wie sie sich unter der gemachten Annahme des paarweisen Bindungswechsels für eine derartige Periode ergiebt, genau die gleiche ist wie die, welche sich berechnet, wenn man annimmt, es findet gar keine paarweise Ausgleichung statt, sondern jede innere Valenz ist ununterbrochen zugleich mit allen fünf Andern während der ganzen Periode, aber mit jeder einzelnen nun natürlich nur durch Ausgleichung von dem fünften Theil der Anziehung, verbunden. In beiden Fällen ist die Kraft, welche während jeder Periode von einer jeden der sechs inneren Valenzen einer jeden der fünf anderen gegenüber zum Ausgleich kommt, genau die gleiche: Sie berechnet sich nach der einen wie nach der anderen Vorstellung:

als der fünfte Theil des Produktes aus Valenzgrösse und Zeit.

Will man nun selbst nach dieser Betrachtung noch nicht zugeben, dass beide Anschauungen von der Thätigkeit der innern Valenzen also eigentlich auf dasselbe hinauskommen, so wird man, meine ich, jedenfalls soviel nicht mehr in Abrede stellen können, dass — ebenso wie sich überhaupt jedes System von aufeinander folgenden Einzelleistungen, welche sich in constanter Reihenfolge regelmässig wiederholen, durch eine gleichzeitig auf einmal stattfindende constante Summenleistung ausdrücken und darstellen lässt, — so auch das die centrale Verschmelzung der sechs innern Benzolvalenzen veranschaulichende Formelbild zugleich auch für die Thätigkeit dieser Valenzen, wenn man sie in paarweiser, regelmässig wechselnder Bindung sich vorstellt, einen richtigen und umfassenden Ausdruck giebt. — Damit aber ist nachgewiesen, dass auch für die von Zincke gemachten Suppositionen meine centrale Diagonalformel alle die Anforderungen erfüllt, welche man heute an die Constitutionsformel des Benzols zu stellen hat und stellen kann.

Nach den vorstehenden Erörterungen allgemeinerer Art bleiben aus Zincke's theoretischen Bemerkungen noch einige

speciellere Einwürfe zu besprechen, welche an bestimmte aromatische Verbindungen angeknüpft sind. Wie schon bemerkt, entspringen auch diese Einwürfe wesentlich einer missverständlichen Interpretation meiner, der centralen Diagonalformel zu Grunde liegenden, Anschauung und sie haben daher, im Allgemeinen wenigstens, wohl schon in dem Vorhergehenden ihre Widerlegung, resp. Berichtigung gefunden. Dennoch erscheint mir aber ihre nochmalige eingehende Betrachtung im Einzelnen durchaus geboten, weil in meinen früheren, meist allgemein und gedrängt gehaltenen Aufsätzen, wie ich gern zugeben will, die von mir entwickelten Gedanken und Vorstellungen wohl nicht immer gleich so ausführlich den prägnanten und unzweideutigen Ausdruck finden konnten, dass ohne ein specielleres und präcises Eingehen auf dieselben ihrem Sinn und ihrem Zusammenhang nach von vorneherein Missverständnisse ausgeschlossen waren. Dazu kommt aber noch, dass sich bei der ersten Darstellung neuer Begriffe gar nicht voraussehen lässt, welche Missverständnisse und Verwechslungen alle denselben erwachsen können, und dass nicht selten gerade dadurch, dass man durch Exemplificiren auf geläufige Begriffe das Neue recht plausibel und verständlich zu machen sucht, erst die Veranlassung zur Missdeutung geschaffen wird. Auch ich habe diese Erfahrung mehrfach machen müssen.

So hatte ich betont, dass alle in Orthostellung vor sich gehenden Reactionen, für welche die Kekulé'sche Benzolformel so äusserst einfache Erklärungen bietet, ebensogut, nahezu in gleicher Weise, durch die Diagonalformel erklärt werden; dass also die letztere nicht im Widerspruch zur ersteren steht, vielmehr dieselbe als einen speciellen Fall in sich einschliesst: Dass demnach die Diagonalformel nicht etwa das, was die Kekulé'sche Formel geleistet hat, umstösst, sondern nur noch die Vorgänge in Parastellung, resp. in Metastellung, für welche die Kekulé'sche Formel nicht in gleicher einfacher Weise eine Interpretation gewährt, resp. verspricht, ebenso erklärlich in sich umfasst. Um dieser Auffassung einen recht deutlichen Ausdruck zu geben, hatte ich gesagt: „In der centralen Bindung sind die Valenzen so ausgeglichen, dass sie unter Umständen auch als drei,

zwischen je zwei orthoständigen Kohlenstoffatomen ausgeglichene Bindungen zur Geltung kommen können". — Dass man sagen könnte, „das hiesse nichts anderes", als: „die centralen Bindungen gehen bei diesen Reactionen in Aethylenbindungen über", habe ich ebensowenig vermuthet oder vermuthen können, als ich verstehen kann, was es für eine Bedeutung haben soll, wenn Zincke S. 220 sagt: „Claus giebt auch bereits (?!) zu, dass, wenn es sich um Orthoderivate handelte, die Diagonalformel „nahezu" das Gleiche ausdrückte wie die Formel Kekulé's: „die Berechtigung der letzteren neben der Diagonalformel wird also anerkannt"!

Gewiss, als zur Erklärung einiger Reactionen genügend erkenne ich die Kekulé'sche Formel schon lange an, aber nicht als Constitutionsformel des Benzols, da sie nicht für alle Reactionen gleich einfache Erklärung bietet.

Ebenso sagt Zincke S. 216, unten: „Naphtalins, für welches jetzt neben der früher benutzten Formel (I), noch eine andere (II) zugelassen wird:

I. II.

Zincke citirt dazu meinen Aufsatz: dies. Journ. [2], 42, 24; und da Zincke bei Abfassung seiner Bemerkungen diese Veröffentlichung von mir schon kannte, so trage ich für die an dieser Stelle von Zincke begangene Ungenauigkeit keine Verantwortung, denn S. 34 meiner von Zincke citirten Abhandlung heisst es wörtlich:

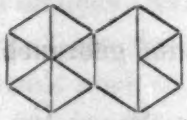
„So kann auch diese partielle Benzolbindung des zweiten Naphtalinringes nach den folgenden zwei Schematen bei additionellen Reactionen in Function treten:

I. II.

Wer meine oben citirte Abhandlung gelesen hat, der muss verstanden haben, dass ich nur die eine Constitutionsformel

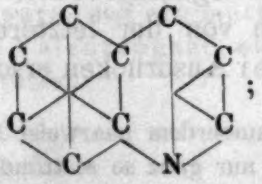
für das Naphtalin annehme und als solche zulasse, welche sich aus der genetischen Beziehung zum Benzol (S. 31) direct ergiebt, nämlich die Formel (III):

III.

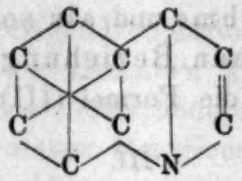


dass dagegen die Schemata (I) und (II) nur die verschiedenen paarweisen Gruppirungen ausdrücken, nach welchen die vier Valenzen, wenn sie für additionelle Bindungen in Function treten, sich aus der centralen Bindung lösen können. Wenn ich demgegenüber in meinen letzten Abhandlungen gegen Bamberger meist nicht die Constitutionsformel (III), sondern vorzugsweise die dem Lösungsschema (I) entsprechende Formel benutzt habe, so rechtfertigt sich das dadurch, dass es sich bei jenen Discussionen wesentlich um etwas ganz anderes, als die hier besprochene Frage, handelte, dass es nämlich dort in erster Linie galt, für die unsymmetrische Structur des Naphtalinkernes überhaupt einzutreten; und da hierfür nur solche additionelle Reactionen näher in Betracht gezogen wurden, für deren Auffassung das Lösungsschema entweder gleichgültig, oder das mit (I) bezeichnete ist, so habe ich im Interesse der Einfachheit, namentlich um nicht verschiedene Fragen durcheinander zu bringen, die alte Schreibweise der Naphtalinformel an den meisten Stellen beibehalten und nur da, wo es mir von Bedeutung zu sein, oder sein zu können schien (z. B. an den beiden oben citirten Stellen), die nöthige Erläuterung dazu gegeben.

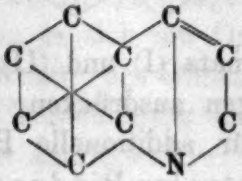
Wie mit dem Naphtalin, so verhält es sich meines Erachtens auch mit dem Chinolin. Auch für dieses ist die einzige umfassende Constitutionsformel die folgende:



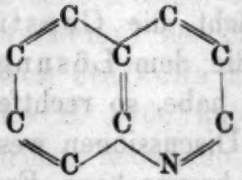
während die bis jetzt von mir gewöhnlich angewendete Formel:



ebenso wie die bisher kaum gebrauchte Formel:



oder auch die Formel:



nicht als, die wirkliche innere Bindung ausdrückende Constitutionsformeln angesehen werden dürfen, sondern nur Auslösungsschemata sind, von denen jedes nur einer bestimmten Art von paarweiser Anordnung Ausdruck giebt, nach welcher bei Additionsvorgängen das Ausscheiden der innern Valenzen aus der centralen Bindung und das Eintreten derselben in neue Bindungen stattfinden kann.

Auch die Kekulé'sche Benzolformel, ebenso wie das Dewar'sche und das zuerst von mir aufgestellte Schema mit Metabindungen, aus dem dann später durch Hineinziehen einer, räumliche Beziehungen ausdrückenden, Hypothese die sogenannte Prismenformel entstanden ist; — sind sämmtlich nichts Anderes, als derartige einseitige Lösungsschemata, welche ihren gemeinsamen, umfassenden Ausdruck in meiner centralen Diagonalformel finden, ohne dass andererseits jedoch die von der letzteren gebotenen Möglichkeiten[1]) in diesen drei Ausdrücken erschöpft wären. — Wohl

[1]) Offenbar können ausserdem paarweise Additionen durch die sechs centralen Valenzen nicht nur ganz so stattfinden, als ob dieselben wirklich zu drei einfachen Parabindungen vereinigt wären; sondern die paarweise Auslösung der centralen Bindung ist a priori als möglich

lange Zeit hat die Kekulé'sche Benzolformel unseren Kenntnissen genügt, um für alle bekannten Reactionen aromatischer Verbindungen eine einfache ungezwungene Erklärung zu gewähren. Heute ist das zweifellos nicht mehr der Fall, und alle Versuche, durch künstliche Erklärungen die Kekulé'sche Formel als den allgemeinen Ausdruck der Constitution des Benzols noch zu halten, werden Nichts mehr nützen; sie muss der, vor der Hand wenigstens, Alles erklärenden centralen Diagonalformel als der umfassenden Constitutionsformel weichen. — Aehnlich wird es über lang oder kurz, wie mit dem Naphtalin, so auch mit dem Chinolin, mit dem Anthracen und dem Phenanthren und den ihnen im Bau entsprechenden Basen: den Acridinen etc. gehen; und schon allein in dieser Erwägung wird man gut thun, bei Zeiten die Consequenzen von dem am Benzol Erfahrenen auch auf diese complicirteren Verbindungen zu übertragen.

Für das Naphtalin und das Chinolin folgern sich schon jetzt mit Bestimmtheit die oben entwickelten Consti-

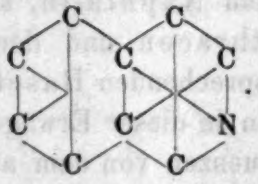
---

auch in der Form zu denken, dass zwei metaständige und ein orthoständiges Valenzenpaar zur Wirkung kommen, wie es das folgende Auslösungsschema zum Ausdruck bringt:

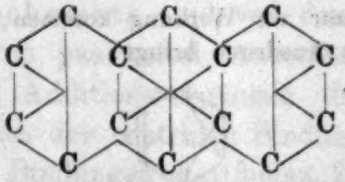
Denken wir uns nämlich am Benzolkern eine metaständige Addition vorgegangen, so wird als innere Bindung die viervalenzige Centralbindung der folgenden Structurformel für das Additionsprodukt bleiben:

Dieser Constitutionsformel gehören aber zwei Auslösungen an: nämlich entweder in ein para- und ein meta-, oder in ein ortho- und ein meta-ständiges Valenzenpaar, wie es die beiden folgenden Auslösungsschemata ausdrücken:

tutionsformeln: Für das Isochinolin muss es, wie ich vor einiger Zeit[1]) gelegentlich bemerkte, nach neueren Untersuchungen wahrscheinlich erscheinen, dass die volle, von sechs Valenzen gebildete, centrale Bindung nicht, wie im Chinolin, dem stickstofffreien, sondern dem stickstoffhaltigen Ring zuzuschreiben ist und dem ersteren daher die partielle (viervalenzige) Centralbindung zukommt. Um nicht wieder Veranlassung zu Missverständnissen zu geben, vervollständige ich die neulich[2]) gegebene Anschauung durch die folgende Constitutionsformel des Isochinolins:



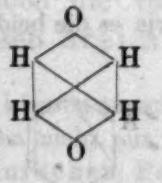
In gleicher Weise möchte der Begriff der damals[2]) vermuthungsweise für die Acridine und das Anthracen aufgestellten Formeln nach dem folgenden Schema für das Anthracen erweitert resp. berichtigt werden:



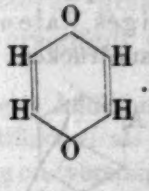
Kehre ich nun wieder zu den einzelnen, unter Bezug auf bestimmte Objecte gemachten Bemerkungen Zincke's zurück, so werde ich nur noch kurz die specielleren Beziehungen derselben zu besprechen brauchen. — Zunächst heisst es S. 217 unten:

„Die Formel (I) für das p-Chinon nimmt Claus auch an, sie trägt nach seiner Meinung allen Eigenschaften desselben besser Rechnung als die Formel (II)“:

I.



II.



[1]) Dies. Journ. [2] **42**, 46.

[2]) Das. S. 47 u. 48.

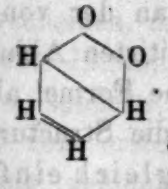
Die Meinung, die mir Zincke hier imputirt, habe ich niemals, auch nicht an der von Zincke citirten Stelle[1]) geäussert. — In der citirten Abhandlung sage ich vielmehr wörtlich: „Während meine Formel also allen den Reactionen, auf welche man bisher die Structurformel II für das Chinon zu begründen pflegte, in gleich einfacher Weise wie diese Rechnung trägt“ etc. Nun das wird wohl etwa das Gegentheil von Zincke's Behauptung besagen! Und wenn vorher (S. 460 unten) gesagt ist: „für das Chinon wird man in keiner anderen Weise einen, allen seinen Eigenschaften besser Rechnung tragenden Ausdruck finden können, als ihn die Formel (I) repräsentirt“, so heisst das doch etwas ganz Anderes, als was Zincke herausgelesen hat.

Als directe Gegensätze, so wie es Zincke ausdrückt, habe ich die beiden Formeln I und II niemals betrachtet und niemals besprochen. Die Formel I habe ich immer als die allgemeinere, die Formel II als einen speciellen Fall in sich einschliessend, und darum als die Constitutionsformel des p-Chinons bezeichnet, weil sie ausser den orthoständigen auch die paraständigen Additionen in gleich natürlicher Weise erklärt. Ob das bis jetzt dargestellte Dioxychinon die beiden Hydroxyle — wie man früher annahm — in Parastellung enthält, oder nicht, ist im Grunde dafür gleichgültig. Die Chinonformel (II) ist ein Auslösungsschema der Constitutionsformel (I), und wenn sich der grösste Theil, oder auch alle bis jetzt bekannten Additionsvorgänge nach diesem Schema abspielen, so ist das sehr interessant, aber ein Beweis gegen die Möglichkeit oder auch nur gegen die Wahrscheinlichkeit, dass die Addition am Chinon auch für paraständige Kohlenstoffatome erfolgt, kann darin nicht gesehen werden: Man bedenke nur, wie lange hat es gedauert, bis die paraständige Addition am Benzolkern anerkannt und bewiesen worden ist.

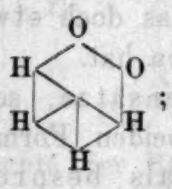
Auch bei seinen Betrachtungen über das o-Chinon (S. 219) begeht Zincke gleich von vornherein einen Irrthum, wenn er sagt:

[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 460.

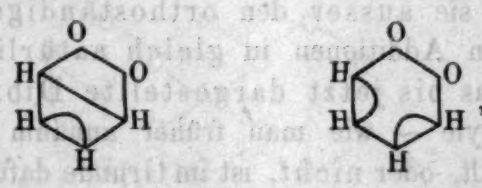
„Die Diagonalformel fordert für dasselbe den Ausdruck“:



Ganz analog den beim Naphtalin gegebenen Erläuterungen, bleibt in den durch eine Orthoaddition an den Benzolkern entstehenden Verbindungen eine viervalenzige Centralbindung im Kern, so dass die Constitutionsformel des o-Chinons die folgende ist:



Und dieser gehören, in genauester Uebereinstimmung mit den oben erläuterten Vorstellungen, die folgenden 2 Auslösungsschemata zu:



deren jedes eine Möglichkeit veranschaulicht, wie sich bei additionellen Reactionen die vier centralen Valenzen des o-Chinons paarweise aus der centralen Bindung auslösen und zur Wirkung kommen können.

Von einem „schwierigen Stand“, den ich — wie Zincke S. 219 meint — mit der Diagonalformel bei dem o-Chinon haben sollte, kann also in keiner Weise irgend wie die Rede sein.

Zincke sagt in seinen Bemerkungen S. 216 oben:

„Claus giebt seiner Diagonalformel aber eine, meiner Meinung nach wesentlich andere Deutung als früher.“

Offenbar setzt Zincke das: „meiner Meinung nach“ besonders hinzu in Erinnerung an eine früher[1]) von ihm gemachte

[1]) Ber. 20, 494.

Bemerkung, der ich auf das energischste widersprochen[1]) habe. — Damals[2]) aber hatte Zincke von der „Form", „die ich neuerdings meiner Benzolformel gegeben hätte", gesprochen und gemeint: „dieselbe schiene ihm keine nennenswerthen Verschiedenheiten von der Kekulé'schen Formel aufzuweisen"; und dem musste ich natürlich entschieden entgegentreten. — Dass dagegen die Deutung, welche ich der Diagonalformel heute gebe, eine wesentlich andere ist als früher; dass sich im Laufe der 24 Jahre, während welcher ich diese Formel von ihrer ersten Aufstellung an unentwegt vertreten und hochgehalten habe, meine ganze Anschauung von der Bedeutung und der Tragweite der centralen Bindungsform geändert und erweitert hat: das habe ich niemals in Abrede gestellt, vielmehr in der oben citirten Entgegnung gegen Zincke's frühere Behauptung ganz ausdrücklich ausgesprochen.

Mir scheint, gerade in dem Umstand, dass der anfangs natürlich noch unvollständig aufgefasste Begriff der centralen Bindung, nachdem er einmal erkannt war, der rastlos fortschreitenden Erkenntniss unserer Wissenschaft stets nicht nur sich anpassen und dem entsprechend sich erweitern liess, sondern auch eben durch diese Erweiterungen nur sicherer und klarer geworden ist, — liegt ein gewisser, nicht zu verkennender Beweis, dass die auf ihn gegründete Vorstellung von der Natur der aromatischen Verbindungen der Berechtigung nicht entbehrt. Und wenn, wie gerade die auf den vorhergehenden Seiten ausgeführten Betrachtungen ergeben, aus der Anwendung dieser Vorstellung immer noch neue Gesichtspunkte und präcisere Anschauungsweisen für neue Beobachtungen erwachsen, so legt sich der Gedanke nahe, dass auch noch für einige Zukunft dieselbe den Anforderungen der fortschreitenden Wissenschaft zu genügen im Stande sein wird.

Freiburg i. B., Februar 1891.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 363.

[2]) Ber. 20, 494.

LXXXIV. Zur Kenntniss des Thymols;

von

Ad. Claus und E. Krause.

Beim Sulfoniren des Thymols sollen nach den ältesten über diese Reaction vorliegenden Angaben von Engelhardt und Latschinoff[1]) je nach Umständen drei verschiedene Monosulfonsäuren entstehen können, die als α-, β- und γ-Thymolsulfonsäuren bezeichnet sind. — Im Anschluss an eine Reihe von Untersuchungen über die Sulfonirung verschiedener Phenole interessirte uns, als wir unsere vor etwa 2 Jahren beendete Untersuchung unternahmen, besonders die Frage, ob neben der mittlerweile allein genauer untersuchten α-Säure, welche übrigens wohl schon von den Entdeckern[2]) selbst durch die Oxydation zu Thymochinon als die p-Sulfonsäure gekennzeichnet worden ist, wirklich auch die Thymol-o-sulfonsäure entsteht, und unter welchen Umständen sie in reichlicherer Menge erhalten werden könnte.

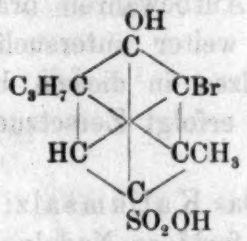
Unsere Erwartung hat sich bestätigt: Die o-Sulfonsäure entsteht in der That, aber nur bei niederer Temperatur, und auch dann immer in recht beschränkter Menge. — Als beste Vorschrift können wir nach vielen Versuchen das folgende Verfahren empfehlen. Ein Theil fein gepulvertes und gut gekühltes Thymol wird mit drei Theilen gleichfalls auf etwa -5^0 abgekühlter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,8, also nicht reines Hydrat, sondern einige Procent Wasser haltend) vorsichtig gemischt und 3 Tage in Eis die Mischung stehen gelassen, so dass die Temperatur nicht über 0^0 steigen kann. Das unter diesen Umständen eine Krystallmasse bildende Reactionsprodukt wird dann mit Eiswasser langsam vermischt und ebenfalls noch unter Vermeidung stärkerer Erwärmung mit Baryumcarbonat neutralisirt. Erst nach dem Neutralisiren erhitzt man, filtrirt die heisse Barytsalzlösung ab und lässt diese entweder direct fractionirt krystallisiren, oder bricht vor der Fractionirung mit Kaliumsulfat. In beiden Fällen kry-

[1]) Zeitschr. Chem. 1869, 46. [2]) Das. 1871, 261.

stallisirt das (Baryum-, wie das Kalium-) Salz der Thymol-o-sulfonsäure zuerst in schwer löslichen glänzenden Krystallblättchen aus; und hiernach ist, wie man sieht, die o-Sulfonsäure, deren Ausbeute jedoch im günstigsten Fall 5 % von dem in Reaction gebrachten Thymol beträgt, die von Engelhardt und Latschinoff als β- bezeichnete Säure. — Ob die von ihnen als γ-Thymolsulfonsäure beschriebene, nur in höherer Temperatur, durch Anwendung rauchender Schwefelsäure und neben Disulfonsäure erhaltene Verbindung eine dritte, also die m-Sulfonsäure des Thymols, und nicht, wie ich fast vermuthen möchte, die von o-Säure freie, aber durch etwas Disulfonsäure verunreinigte p-Säure ist, darüber lasse ich eben Versuche ausführen.

---

o-Bromthymol-p-sulfonsäure:



Man erhält diese Säure, die übrigens schon von Engelhardt und Latschinoff dargestellt worden ist, in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn man die Auflösung des Kaliumsalzes der Thymol-p-sulfonsäure in Wasser mit der Auflösung von 1 Mol. Brom in etwa der dreifachen Gewichtsmenge Eisessig unter gutem Schütteln tropfenweise versetzt. Das Brom wird jedesmal sofort absorbirt. Nach beendeter Reaction neutralisirt man die vollkommen klare Lösung mit Kali, und erhält daraus nach genügender Concentration das Kaliumsalz der Bromthymolsulfonsäure in farblosen Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren rein sind. — Wendet man nicht diese zuerst von Claus gefundene Methode, das Brom in Eisessiglösung zur Reaction zu bringen, an, so verläuft, auch wenn man noch so vorsichtig mit Bromwasser arbeitet, die Umsetzung niemals glatt, sondern auch bei Anwendung von genau nur einem Molekül Brom bilden sich immer unter Ersetzung der Sulfongruppe durch Brom neben der o-Bromthymol-p-Sulfonsäure nicht unbeträchtliche

Mengen von o-p-Dibromthymol, während eine entsprechende Menge der zur Reaction gebrachten Sulfonsäure unverändert bleibt. — Bringt man zwei Mol. Brom auf ein Mol. der Säure zur Anwendung, so wird die Ausbeute an o-p-Dibromthymol quantitativ.

Die freie o-Bromthymol-p-sulfonsäure, am besten aus dem Baryumsalz durch Zersetzen der kochenden conc. Lösung mit Schwefelsäure dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich. Man darf die wässrige Lösung nur bis zu einem gewissen Grad durch Eindampfen auf dem Wasserbad concentriren: Beim weiteren Kochen erfolgt Zersetzung mit Wasser in Bromthymol und Schwefelsäure. Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure dunstet die conc. Lösung zu einer aus farblosen Säulchen bestehenden Krystallmasse ein, die sich beim Aufbewahren braun färbt. Die Krystalle, die jedoch nicht weiter untersucht sind, enthalten Krystallwasser und schmelzen in diesem bei 55° (uncorr.) — Bei weiterem Erhitzen erfolgt Zersetzung.

Das Kaliumsalz: $C_6H.\overset{5.}{C}H_3.\overset{2.}{C_3}H_7.\overset{6.}{Br}.\overset{1.}{O}H.\overset{4.}{S}O_3K+H_2O$, bildet farblose Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. — Von diesem Salz wurde Verbrennung und Brombestimmung ausgeführt:

Berechnet für $K.C_{10}H_{12}BrSO_4+H_2O$:		Gefunden:
C	32,0	32,5 %
H	3,7	3,9 „
Br	21,3	21,5 „.

Das Natriumsalz: $Na.C_{10}H_{12}BrSO_4 + 2H_2O$, ist gleichfalls leicht löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	9,8	9,8 %
Na	6,2	6,2 „.

Das Baryumsalz: $Ba.(C_{10}H_{12}BrSO_4)_2$, ist ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser. Man stellt es am besten so dar, dass man eine concentrirte heisse Lösung des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge Chlorbaryum, gleichfalls in heisser concentrirter wässriger Lösung, versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Baryumsalz in glänzenden,

farblosen Nadeln aus, die noch einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. — Das Salz ist wasserfrei.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	18,1	17,7 %.

Das Bleisalz: $Pb.(C_{10}H_{12}BrSO_4)_2 + 3H_2O$, ist in kochendem Wasser ziemlich, in kaltem Wasser äussert schwer löslich und krystallisirt in farblosen, feinen Nadeln.

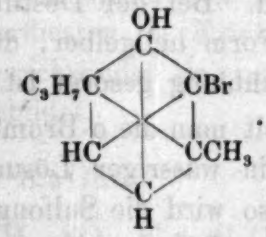
	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,1	6,06 %
Pb	24,7	24,7 „.

Das Silbersalz: $Ag.C_{10}H_{12}BrSO_4$, ist in kochendem Wasser löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in glänzenden, farblosen Säulchen, die bald einen bräunlichen Farbenton annehmen. Sie enthalten nicht Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	19,2	19,06 %
Ag	25,9	25,7 „.

---

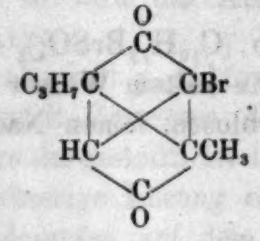
o-Bromthymol:



Die sämmtlichen beschriebenen Salze der o-Bromthymol-p-sulfonsäure zerfallen, wenn sie einige Zeit auf 100°, oder über 100° erhitzt werden, in schwefelsaures Salz und o-Bromthymol. Zur Darstellung dieser Verbindung wird das Kaliumsalz mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt. Nach einiger Zeit ist die Zersetzung eine vollständige und das gebildete Bromthymol als ölartige Schicht abgeschieden. Nach der Reinigung durch Uebertreiben mit Wasserdampf stellt das o-Bromthymol ein fast farbloses, hellgelbes Oel dar, welches unzersetzt bei 240° (uncorr.) destillirt, aber auch bei längerem Verweilen in einer Kältemischung nicht erstarrt. — Mit einer eingehenderen Untersuchung seiner Derivate sind wir noch beschäftigt.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}BrO$:	Gefunden:
Br	34,9	34,8 %.

Durch Oxydation, am besten mittelst Chromsäure, wird die o-Bromthymolsäure glatt zu Schwefelsäure und Bromcymochinon von folgender Structur oxydirt:



Dieses (2)Bromcymochinon, wie wir die Verbindung, in Consequenz der Bezeichnung aller Cymolderivate von Methyl = 1 zu zählen anfangend, nennen, wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet schöne, rothe, prismatische Säulen, welche bei 48° (uncorr.) schmelzen und mit der durch Addition von Bromwasserstoff zum Cymochinon entstehenden Bromverbindung identisch sind. Bei der Destillation mit Wasserdampf erhält man es in Form hellgelber, dünner Blättchen, wenn für genügende Abkühlung gesorgt ist.

Behandelt man die o-Bromthymol-p-sulfonsäure oder eines ihrer Salze in wässriger Lösung, am besten in der Wärme, mit Brom, so wird die Sulfongruppe abgespalten, und es entsteht das o-p-Dibromthymol, aus dem nach der Untersuchung von Hömberg[1]) durch Oxydation mit Chromsäure gleichfalls das (2)Bromcymochinon erhalten wird.

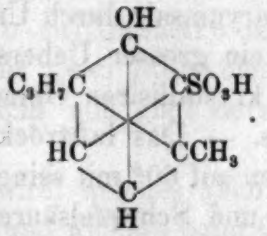
Von concentrirter Salpetersäure wird die o-Bromthymol-p-sulfonsäure, wie ihre Salze, leicht angegriffen und zersetzt. Schon nach kurzem Erwärmen ist das Brom und die Sulfongruppe durch die Nitrogruppe verdrängt, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelbes Oel aus, welches im Wesent-

---

[1]) Rud. Hömberg: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 38. — Die von Dr. Kehrmann (Ber. 23, 3264) über das (2)Bromcymochinon gemachten Angaben sind den Dissertationen von Krause und Hömberg, die dort gemachten Angaben über das (3)Bromcymochinon sind der Dissertation des Hrn. Baum entnommen. Bei der Ausführung dieser Arbeiten im hiesigen Universitätslaboratorium war Dr. Kehrmann als mein Privatassistent von mir beauftragt, hilfreich zur Hand zu gehn. Cl.

lichen aus dem bekannten, zuerst von Lallemand[1]) dargestellten o-p-Dinitrothymol besteht. Durch Aufnehmen in Ammoniak wurde die Verbindung gereinigt und führte durch Umkrystallisiren zu den gelben Krystallnadeln vom Schmelzp. 54°—55° (uncorr.)

Thymol-o-sulfonsäure:



Die wässrige Lösung der Säure, wie man sie am bequemsten durch Titriren der Baryumsalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure erhält, kann nicht gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Beim Eindunsten über Schwefelsäure im Vacuum krystallisirt die Säure in anfangs farblosen, sehr bald sich violett und braun färbenden Blättchen, die sehr hygroskopisch sind und an der Luft rasch zerfliessen. — Erwärmt man die Säure mit Schwefelsäure, so verschwindet sie, und statt ihrer ist die Thymol-p-sulfonsäure gebildet.

Thymol-o-sulfonsaures Kalium:

$$C_6H_2.\overset{1}{O}H.\overset{2}{C_3}H_7.\overset{5}{C}H_3.\overset{6}{S}O_3.K + H_2O,$$

krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen, welche sich durch ihre geringe Löslichkeit in kaltem Wasser auszeichnen. In wässriger Lösung kann das Salz gekocht und concentrirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; im festen, lufttrocknen Zustand zerfällt es schon beim Erwärmen auf 100° unter Theilnahme des Krystallwassers in Thymol und saures schwefelsaures Kalium. — Das Gleiche erfolgt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. — Die Krystallwasserbestimmung konnte daher nicht direct ausgeführt werden.

	Berechnet für $K.C_{10}H_{13}SO_4 + H_2O$:	Gefunden:
C	42,0	42,2 %
H	5,24	5,7 „
S	11,18	11,4 „
K	13,65	13,7 „.

[1]) Ann. Chim. [3] 49, 148.

Thymol-o-sulfonsaures Baryum:

$$(C_6H_2.\overset{1}{O}H.C_3H_7.\overset{5}{C}H_3.\overset{6}{S}O_3)_2.Ba + 4H_2O,$$

krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen, welche denen des Kaliumsalzes sehr ähnlich und auch in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Um aus den Lösungen des Kaliumsalzes das Baryumsalz durch Umsetzung mit Chlorbaryum zu erhalten, muss ein grosser Ueberschuss des letzteren zugesetzt werden, sonst krystallisiren Gemenge von Baryum- und Kaliumsalz heraus. — Das lufttrockne Salz zersetzt sich schon beim Erwärmen auf 60° mit seinem Krystallwasser in Thymol, Baryumsulfat und Schwefelsäure. Im Exsiccator über Schwefelsäure verwittert es nicht, sodass die Krystallwasserbestimmung nur indirect gemacht werden konnte.

Berechnet für $Ba.(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 4H_2O$:		Gefunden:
Ba	20,05	20,07 %—20,06 %.

Thymol-o-sulfonsaures Silber:

$$C_6H_2.\overset{1}{O}H.C_3H_7.\overset{5}{C}H_3.\overset{6}{S}O_3.Ag + 2H_2O,$$

ist in kochendem Wasser löslich; wird am besten durch doppelte Umsetzung der heissen Lösungen des Baryum- oder Kalium-Salzes und Silbernitrat erhalten und krystallisirt in schönen, glänzenden, prismatischen Nadeln, die schnell eine rothbraune Farbe annehmen. Beim Erhitzen des lufttrocknen Salzes erfolgt schon unter 100° Zersetzung. Im Exsiccator über Schwefelsäure verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser nicht.

Berechnet für $Ag.C_{10}H_{13}SO_4 + 2H_2O$:		Gefunden:
Ag	29,1	28,95 %—28,93 %.

Das Kupfersalz krystallisirt in glänzenden, bläulich grünen Nädelchen, die an der Luft und im Exsiccator verwittern, jedoch, wie es scheint, dabei nicht den ganzen Krystallwassergehalt verlieren. Das Nickelsalz bildet hellgrüne Krystallblättchen, das Kobaltsalz zarte, rosafarbene Blättchen, beide in heissem Wasser leicht löslich.

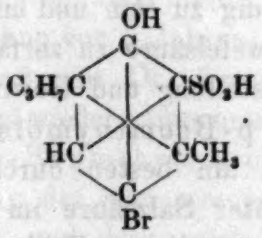
Durch Oxydation mit Chromsäure ist aus der Thymol-o-sulfonsäure als solcher die Entstehung von Cymochinon nicht zu erwarten; dennoch wurden bei einer Reihe von Versuchen, die in verschiedener Weise ausgeführt, stets geringe Mengen von Cymochinon unverkennbar gebildet. Da dieses

auch bei dem zweifellos ganz reinen Kaliumsalz der Fall war, so ist die Erklärung für diese Erscheinung wohl darin zu suchen, dass bei der Zersetzung, welche die o-Sulfonsäure beim Kochen mit der wässrigen Chromsäure erleidet, in geringen Mengen Thymol-p-sulfonsäure gebildet wird, aus deren Oxydation das Cymochinon sich herleitet.

Behandelt man die Thymol-o-sulfonsäure oder eins ihrer Salze in wässriger Lösung mit zwei Molekülen Brom, so vollzieht sich die Umsetzung leicht und glatt derart, dass das nämliche

o-p-Dibromthymol gebildet wird, welches auch aus der Thymol-p-sulfonsäure entsteht, und welches beim Oxydiren mit Chromsäure das oben beschriebene (2) Bromcymochinon vom Schmelzp. 48° liefert.

p-Bromthymol-o-sulfonsäure:



Man erhält das Kaliumsalz dieser Säure, wenn man nach der Methode von Claus die wässrige Lösung von thymol-o-sulfonsaurem Kalium in der Kälte mit einem Molekül Brom, welches in Eisessig gelöst ist, versetzt und nach Beendigung der Reaction, die leicht und glatt verläuft, mit Kalilauge neutralisirt. — In der Regel, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, krystallisirt nach kurzem Stehen

das p-bromthymol-o-sulfonsaure Kalium:

$$C_6H\,.\,\overset{1}{O}H\,.\,C_3\overset{2}{H}_7\,.\,\overset{4}{B}r\,.\,\overset{5}{C}H_3\,.\,\overset{6}{S}O_3K,$$

in schönen, farblosen, glänzenden Blättchen aus, welche wasserfrei sind; dieselben sind in kaltem Wasser sehr wenig löslich, dagegen lösen sie sich in kochendem Wasser leichter und lassen sich auch unverändert aus dieser Lösung umkrystallisiren. — Die lufttrocknen Krystalle erleiden beim Erwärmen schon gegen 50° Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	23,0	22,6 %.

p-bromthymol-o-sulfonsaures Baryum:

$$(C_6H.\overset{1}{O}H.\overset{2}{C_3}H_7.\overset{4}{B}r.\overset{5}{C}H_3.\overset{6}{S}O_3)_2.Ba,$$

auf analoge Weise aus dem Baryumsalz der Thymol-o-sulfonsäure durch Bromiren dargestellt, ist ebenfalls in kaltem Wasser äusserst wenig löslich und krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in grossen prachtvollen, farblosen, glänzenden Blättern, die im trocknen Zustand auch schon beim Erwärmen auf 60° sich zersetzen. Sie sind wasserfrei.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	21,2	21,11 %
Ba	18,1	17,87 „.

Die freie p-Bromthymol-o-sulfonsäure haben wir bisher krystallisirt, überhaupt in fester Form noch nicht erhalten können; sie scheint in wässriger Lösung sehr wenig beständig zu sein und mit Wasser leicht in p-Bromthymol und Schwefelsäure zu zerfallen. Diese Zersetzung zum Zweck der Darstellung und Gewinnung des

p-Bromthymols

wird am besten durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohr ausgeführt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° ist die Zersetzung vollständig, und man erhält ein hellgelbes Oel, welches durch Destillation gereinigt wird. Durch Oxydation mit Chromsäure geht es nicht in Cymochinon über, sondern liefert bei dieser Oxydation ein ölartiges Produkt, welches wir noch nicht eingehender untersucht haben, das aber wohl zweifellos, analog der Oxydation des p-Bromkresols[1]), durch Oxydation des zum Hydroxylatom orthoständigen Benzolwasserstoffatoms aus dem p-Bromthymol entstanden ist, daher ein Dithymolderivat repräsentiren dürfte. — Durch Behandeln mit Brom geht das p-Bromthymol, ebenso wie die p-Bromthymol-o-sulfonsäure leicht in das o-p-Dibromthymol über, welches durch seine Oxydation zu (2)Bromcymochinon unverkennbar charakterisirt ist. Man sieht also auch in diesem Fall: Sobald das zum Hydroxyl orthoständige Benzolwasserstoffatom durch Brom ersetzt, also diese Stelle dem Oxydationsmittel unzugänglich wird, vollzieht sich die

[1]) Vergl. Claus u. Jackson, dies. Journ. [2] 38, 325.

Oxydation an dem Hydroxyl und dem paraständigen Bromatom unter Bildung des Chinones. —

Um an der Stellungsbeziehung des p-Bromthymols jeden Zweifel zu beseitigen, sind soeben Versuche in Angriff genommen, um als zweites Halogenatom — auch in die p-Bromthymol-o-sulfonsäure an Stelle des Sulfonrestes — ein Chloratom einzuführen. Es muss dann das [2]Chlorcymochinon erhalten werden.

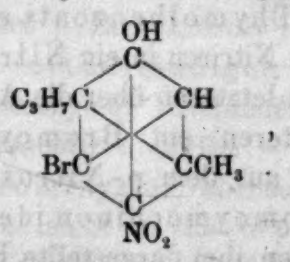
Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure wird das p-Bromthymol sowohl, wie auch die p-Bromthymol-o-sulfonsäure, in dasselbe o-p-Dinitrothymol übergeführt, welches auch, wie oben beschrieben, aus der o-Bromthymol-p-sulfonsäure bei der gleichen Reaction entsteht.

Nachtrag. — Die zuletzt erwähnten Reactionen, die wir, soweit sie oben beschrieben sind, schon vor 2 Jahren ausgeführt haben, habe ich in Gemeinschaft mit Dr. Ammelburg neuerdings mit reichlicherem Material wieder aufgenommen, zunächst um zu versuchen, ob sich das p-Bromthymol ohne Eliminirung und ohne Verschiebung des Bromatomes zu p-Brom-o-nitrothymol nitriren lässt, und dann auch, um überhaupt die Bromthymole, besonders das oben zuerst angegebene o-Bromthymol, eingehender zu studiren. —

Die nächste Veranlassung zur Wiederaufnahme dieser Untersuchung haben die auffallenden Beobachtungen Mazzara's[1]) über den gleichen Gegenstand gegeben. Derselbe hat nämlich durch Bromiren des Thymolbenzoats ein Bromthymol dargestellt, dieses durch Nitriren in ein Nitrobromthymol übergeführt und aus dem letzteren über die Amidoverbindung durch Oxydation der letzteren ein Bromcymochinon erhalten, welches er mit dem aus dem p-Nitroso-o-bromcarvacrol entstehendem (3)Bromcymochinon identisch fand. — Mazzara geht für das von ihm dargestellte Bromthymol von der Voraussetzung aus, dass es die p-Bromverbindung sei, und muss nun, um die Ueberführung der daraus entstehenden Nitroverbindung in ein Bromcymochinon möglich erscheinen zu lassen, die merkwürdige Annahme machen, dass beim Ni-

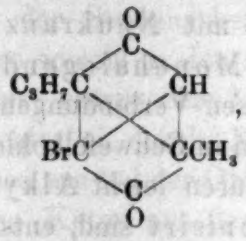
[1]) Gazz. chim. ital. 19, 61 ff.—160 ff.—337 ff.

triren des p-Bromthymols von der Nitrogruppe das Bromatom aus der p-Stellung verdrängt wird, aber sogleich in die o-Stellung für Wasserstoff wieder eintritt. Dass aber, wenn diese Annahmen richtig sind, nicht das (3) Bromcymochinon entstehen kann, sondern das (2) Bromcymochinon entstehen muss, darauf hat schon Kehrmann hingewiesen und vermuthet, eine Revision von Mazzara's Untersuchung würde auch wohl die letztere Verbindung als das dabei entstehende Chinon ergeben. Mir erscheint nun, so lange das Letztere nicht mit aller Bestimmtheit constatirt ist, die glatte Entstehung von p-Nitro-o-bromthymol durch Nitrirung von p-Bromthymol vor der Hand noch recht wenig wahrscheinlich; und ich würde es eher noch für möglich halten, dass das von Mazzara aus dem Thymolbenzoat erhaltene Bromthymol gar nicht die p-Verbindung ist! Nun habe ich vor einiger Zeit[1]) in Gemeinschaft mit Hirsch die interessante Beobachtung gemacht, dass beim Bromiren des m-Kresolacetats die Bromirung wirklich nicht in der p-Stellung zur Esterbindung, sondern in der m-Stellung stattfindet: dass beim Verseifen des entstandenen Bromproduktes m-Brom-m-kresol erhalten wird. — Wenn in analoger Weise, wie ja a priori gar nicht unwahrscheinlich ist, auch in dem Thymolbenzoat die Bromirung in der m-Stellung zur Esterbindung stattfindet, dann ist das von Mazzara erhaltene Bromthymol die m-Verbindung, das daraus entstehende Nitroprodukt das p-Nitro-m-bromthymol der folgenden Constitution:



und aus dem durch Reduction hieraus gewonnenen p-Amido-m-bromthymol müsste folgerichtig, ohne dass an irgend einer Stelle der ganzen Reactionsfolge eine ungewöhnliche Annahme zu supponiren wäre, bei der Oxydation das (3) Bromcymochinon von der Formel:

[1]) Claus und Hirsch, Dies. Journ. [2] **39**, 4 ff.



welches auch von Baum und mir aus der o-Bromcarvacrol-p-sulfonsäure dargestellt ist, erhalten werden.

Eine genaue Vergleichung des aus der p-Bromthymol-o-sulfonsäure dargestellten p-Bromthymols mit dem aus dem Thymolbenzoat nach Mazzara dargestellten Bromthymol, sowie auch anderweitige Versuche zur Darstellung von m-Bromthymol haben wir uns daher zur nächsten Aufgabe gemacht.

Freiburg i. B., Februar 1891.

LXXXV. Ueber die Bildung von Alkylketonen aus Halogenderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe;

von

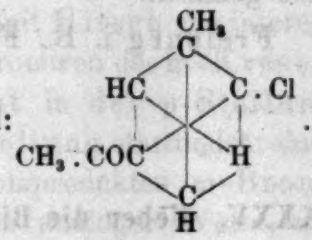
Ad. Claus.

Zu der folgenden Veröffentlichung werde ich veranlasst durch eine im neuesten Heft der Ber. S. 550 erschienene Notiz Schweitzer's „Ueber die Acetylirung aromatischer Halogensubstitutionsprodukte", da ich in ähnlicher Richtung eine Reihe von Untersuchungen veranlasst habe, deren ungestörte Fortführung durch diese Mittheilung gewahrt werden soll.

Zuvörderst sei beiläufig erwähnt, dass über die Acetylirung der Monochlor- und Monobrom-Naphtaline in meinem Laboratorium von Tersteegen Versuche ausgeführt sind, deren allgemeine Resultate derselbe in seiner, gegenwärtig im Druck befindlichen Dissertation beschrieben hat. Auf die Fortsetzung dieser Untersuchungen werden wir, wenn unsere Beobachtungen auch von den Angaben Schweitzer's in einigen Punkten abweichen, zunächst verzichten.

In Gemeinschaft mit Neukranz hatte ich schon vor längerer Zeit für die Monohalogenderivate des Toluols gefunden, dass aus diesen Verbindungen nach der gewöhnlichen Chloraluminiumreaction in Schwefelkohlenstofflösung durch die Chloride der fetten Säuren leicht Alkyltolylketone, welche im Tolylrest halogenisirt sind, entstehen. — Dabei hatten wir zunächst für die Umsetzung der o-Halogentoluole mit Acetylchlorid constatirt, dass durch diese Reaction der Acetylrest in die p-Stellung zum Halogenatom eingeführt wird, dass also die Halogenderivate des m-Tolylmethylketons auf diesem Wege entstehen. Und diese Beobachtung hat uns dann veranlasst, die Untersuchungen in der weiter unten charakterisirten Richtung, d. h. im Sinne der Feststellung der Orientirungsfolge unter verschiedenen Umständen, auszudehnen.

I. o-Chlor-a-m-Acetyltoluol:



Für die Darstellung dieser Verbindung ist es ohne Belang, ob man die Reaction in der Kälte, bei mittlerer Zimmertemperatur, oder unter Erwärmen auf dem Wasserbad, also bei der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs ausführt. Je niederer die Temperatur, um so langsamer ist der Verlauf der Umsetzung — eine bedeutende Verharzung des o-Chlortoluols ist nicht zu vermeiden und daher dürfte es kaum gelingen, die Ausbeute an reinem Keton über 20% von dem in Reaction gebrachten Chlortoluol zu steigern.

Das Keton bildet nach wiederholtem Destilliren eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, welche von 238°—242° (uncorr.) siedet.

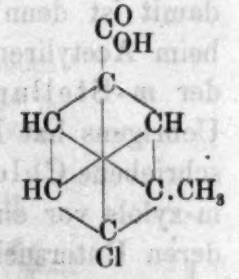
Das Oxim entsteht leicht beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und krystallisirt aus der alkoholischen, wie aus der essigsauren Lösung in derben, etwas gelblichen Nadeln, die bei 112° (uncorr.) schmelzen.

Zur Nachweisung der Stellungsbeziehung haben wir die Oxydation des Ketons sowohl zu der entsprechenden Chlortoluylsäure, wie zur entsprechenden Chlorphtalsäure ausgeführt und auch hierbei durch Erhalten nur je einer solchen Säure, ebenso wie bei der Oximirung, constatirt, dass nur ein einheitliches Keton aus dem o-Chlortoluol bei der Acetylirung entsteht.

Die Oxydation wird am besten in alkalischer Lösung mit den berechneten Mengen Kaliumpermanganat ausgeführt; und wenn dieselbe auch glatt zu verlaufen scheint, so lässt sich bei der Darstellung der Toluylsäure doch nicht vermeiden, dass immer ein Theil des Ketons unangegriffen bleibt und dafür eine entsprechende Menge der zweibasischen Säure gebildet wird. Zur Isolirung der gebildeten Toluylsäure unterwirft man daher in diesem, wie in allen analogen Fällen zuerst die alkalische Lösung zur Entfernung des Ketons der Destillation mit Wasserdampf, säuert sodann die Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure an und kann dann in den meisten Fällen durch Behandeln dieser sauren Flüssigkeit mit Wasserdampf die einbasische Säure übertreiben und so von der meist nicht mit Wasserdampf, oder wenigstens schwieriger, flüchtigen zweibasischen Säure trennen.

Die aus dem beschriebenen Methylketon des o-Chlortoluols erhaltene Chlortoluylsäure ist die

p-Chlor-m-toluylsäure der Formel:



Sie krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln und sublimirt in sehr feinen Nadeln, welche übereinstimmend bei 209° (uncorr.) schmelzen.

Das Calciumsalz krystallirt in kurzen, feinen Nadeln, welche $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten und der Formel entsprechen:

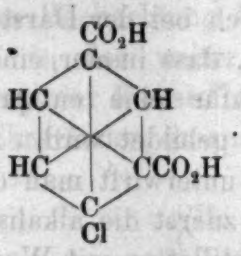
$$Ca.(C_8H_6ClO_2)_2 + 3^1/_2 H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	14,23	14,1 %
Ca	10,3	9,8 „ .

Die Säure ist zweifellos identisch mit der von Jacobsen[1]) aus dem (4) Chlormetaxylol dargestellten p-Chlor-m-toluylsäure; und da bei unserer Darstellung die Carboxylgruppe ebenso zweifellos aus dem in das o-Chlortoluol eingeführten Acetylrest entstanden ist, so ist damit die p-Ständigkeit des letzteren zum Chloratom nachgewiesen.

Durch weitergehende Oxydation entsteht die

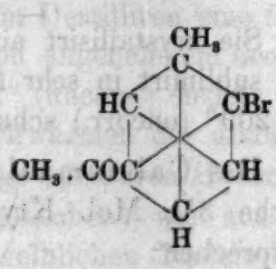
(4) Chlorisophtalsäure:



Dieselbe ist in heissem Wasser schwer löslich und scheidet sich daraus stets in gallertartiger Form aus, sie trocknet zu einem farblosen Pulver, das noch nicht bei 340° schmilzt und bei dieser Temperatur zu einem feinen, pulverigen Anflug sublimirt. — Durch Behandeln mit Natriumamalgam wurde die Säure entchlort und dabei

Isophtalsäure mit dem Schmelzp. 330° erhalten; und damit ist denn auch andererseits einwandfrei bewiesen, dass beim Acetyliren des o-Chlortoluols die Ketonisirung in der m-Stellung zur Methylgruppe stattgefunden hat. — Uebrigens hat Herr Osthof dieselbe, bisher noch nicht beschriebene Chlorisophtalsäure durch Oxydation des (4) Chlor-m-xylols vor einiger Zeit dargestellt und ist mit der eingehenderen Untersuchung derselben gegenwärtig beschäftigt.

II. o-Brom-a-m-Acetyltoluol:

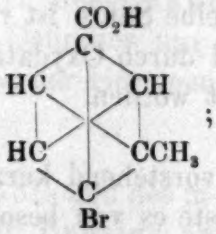


[1]) Ber. 18, 1761.

Dieses Keton bildet sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in der Kälte nur sehr schwer und in sehr geringer Menge. Bei der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs wurden etwa 30 % gewonnen. — Farbloses, das Licht stark brechendes Oel von angenehmen, aromatischen Geruch, bei 262°—264° (uncorr.) siedend.

Das Oxim krystallisirt in derben, weissen Nadeln, welche bei 104° (uncorr.) schmelzen.

Bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat wurde erhalten:

p-Brom-m-toluylsäure[1]: 

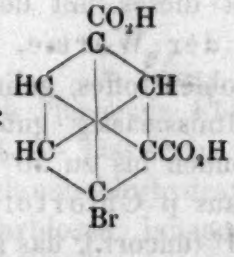
;

Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser, in dem sie schwer löslich ist, in haarfeinen, weichen Nädelchen und sublimirt in eben solchen Krystallen, die sich zu einem Filz zusammenpressen und bei 209° (uncorr.) schmelzen; mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Das Baryumsalz bildet aus Wasser schön krystallisirende, kurze, breite Prismen, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten, entsprechend der Formel:

$$Ba.(C_8H_6BrO_2)_2 + 4H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	12,47	12,46 %
Ba	24,24	24,00 „ .

(4) Brom-isophtalsäure: 

Diese Säure ist mit Wasserdampf nicht flüchtig und scheidet sich aus der wässrigen Lösung in kaum krystallini-

[1]) Ber. 14, 2352.

scher, mehr gallertartiger Form aus, sie schmilzt bei 287° (uncorr.).

Ihr Barytsalz ist in Wasser leicht löslich und nur schwierig krystallisirt zu erhalten. Es enthält 1 Mol. Wasser, entsprechend der Formel:

$$Ba.C_8H_3BrO_4. + H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,63	6,54 %
Ba	36,05	35,85 „.

Dieselbe Säure ist von Malchow[1]) aus dem Monobrom-m-Xylol durch Oxydation dargestellt, aber noch nicht näher untersucht worden.

Den vorstehend kurz beschriebenen Beobachtungen gegenüber musste es von besonderem Interesse sein, auch die in p-Stellung halogenisirten Toluole der gleichen Reaction zu unterziehen, um festzustellen, ob auch in diesem Falle, wo die p-Stellung zum Halogenatom der Substitution unzugänglich ist, die Acetylirung doch noch gelingt und in welcher Weise dieselbe event. erfolgt. Mit Ausführung der hierauf bezüglichen Versuche sind wir schon seit längerer Zeit sowohl mit dem p-Chlortoluol, wie mit dem p-Bromtoluol beschäftigt, ohne indess bis jetzt zu einem definitiven Abschluss, wie bei den o-Verbindungen, gelangt zu sein. — Im Allgemeinen können wir vorläufig das Folgende als festgestellt angeben.

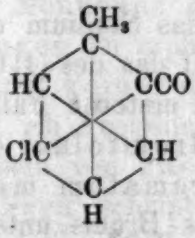
Während mit dem p-Chlortoluol die Acetylirung in der Kälte, wenn freilich auch nur sehr träge und langsam, gelingt, ist dieses mit dem p-Bromtoluol nicht mehr der Fall. In der Wärme, d. h. bei der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffes, gelingt die Acetylirung in beiden Fällen mit verhältnissmässig guter Ausbeute. Aus dem p-Bromtoluol können bis zu 50 % Keton erhalten werden.

Das aus p-Chlortoluol entstehende Produkt siedet bei 235°—240° (uncorr.), das aus dem p-Bromtoluol entstehende bei 261°—265°. Beide Produkte erscheinen, soweit ihre Ueberführung in Oxime, wie auch die mit ihnen ausgeführten

[1]) Malchow, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888.

Oxydationen vermuthen lassen, nicht sicher als einheitliche Verbindungen. — Zweifellos bestehen sie der weitaus überwiegenden Hauptmenge nach aus denjenigen Ketonen, welche sich durch Eintritt des Acetylrestes in die Orthostellung zum Halogen ableiten; denn wir haben die diesen p-Chlor-m-acetyl-, und p-Brom-m-acetyl-Toluolen entsprechenden Chlor- und Brom-toluylsäuren und Chlor- und Brom-isophtalsäuren als Hauptprodukte der Oxydationen isoliren und sicher constatiren können. Daneben aber werden immer noch in nicht übersehbarer Menge andere Oxydationsprodukte gebildet, deren sichere Definition uns bis jetzt ebensowenig, wie die zweifellose Isolirung der einzelnen Ketone oder ihrer Oxime gelungen ist.

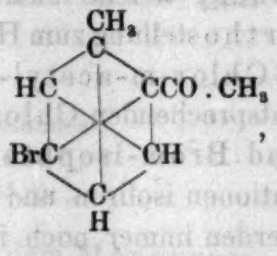
Die Acetylirung des m-Chlortoluols und des m-Bromtoluols habe ich in Gemeinschaft mit Brosius ausgeführt. Beide Verbindungen liefern jede nur ein Keton, und zwar dasjenige, in welchem der Acetylrest zum Halogenatom in p-Stellung steht. Wie wir für diesen Fall, in welchem die von der Acetylgruppe eingenommene Stelle von beiden vorhandenen Substituenten orientirt ist, erwartet hatten, geht die Acetylirung äusserst leicht vor sich, sie ist in der Regel schon nach einer halben Stunde beendigt und liefert leicht gegen 70% der berechneten Ausbeute an reinem Keton.

III. m-Chlor-a-o-Acetyltoluol: 

,

ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 239°—240° (uncorr.) siedet. — Das Oxim entsteht leicht durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat in der üblichen Weise und krystallisirt in farblosen, langen, festen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 116° (uncorr.). Aus allen, nicht genau den Siedepunkt des reinen Ketones zeigenden Fractionen, auch aus dem von 220°—235° aufgefangenen Vorlauf, wurde immer nur das eine Ketoxim erhalten.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht die p-Chlor-o-toluylsäure vom Schmelzp. 166° (uncorr.), und die p-Chlorphtalsäure vom Schmelzp. 148°. —

IV. m-Brom-a-o-Acetyltoluol: 

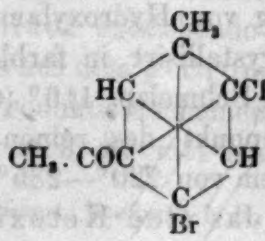
,

ist gleichfalls ein farbloses, aromatisch angenehm riechendes Oel, dessen Siedepunkt bei 257°—258° (uncorr.) liegt.

Sein Oxim krystallisirt in langen, weichen, fadenartigen Nadeln, die sich zu einem atlasglänzenden Filz zusammenpressen und bei 97° (uncorr.) schmelzen.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Keton die p-Brom-o-toluylsäure mit dem Schmelzp. 187° (uncorr.), und die p-Bromphtalsäure vom Schmelzp. 168°, deren Anhydrid bei 106° schmilzt. —

Auch aus den Monohalogenderivaten der Xylole lassen sich in der beschriebenen Weise mit den Chloriden der fetten Säuren die entsprechenden Alkylketone erhalten, und in dieser Beziehung habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Uffelmann das Studium des (4)Brom-o-Xylols und mit Herrn Osthoff das des (4)Chlor-m-Xylols unternommen. — Während im ersteren Fall, — insofern das (4)Brom-o-Xylol als ein p-Bromtoluol erscheint, in welchem durch die zweite, zum Bromatom metaständige Methylgruppe die Orientirung des Broms unterstützt wird, — die Acetylirung mit Sicherheit als in der Stelle (5) erfolgend vorher gesagt werden kann, so dass die Verbindung der folgenden Structur entsteht:



,

ist die Sachlage für das (4) Chlor-m-Xylol eine durchaus andere.

Wenn man auf diese Verbindung die bei der Acetylirung des p-Chlortoluols und des o-Chlortoluols gemachten Erfahrungen überträgt, dann gelangt man nicht zu einer Prognose dafür, an welcher Stelle die Acetylirung zu erwarten ist, viel eher könnte man zweifelhaft werden, ob unter diesen Umständen, wo der Orientirung durch das Chlor die Orientirung durch die beiden Methylreste entgegensteht, überhaupt eine Acetylirung leicht erfolgen wird. — Das letztere trifft jedoch in der That nicht zu; vielmehr haben die Versuche des Herrn Osthoff ergeben, dass die Ketonisirung auch des (4) Chlor-m-xylols sich ziemlich leicht und mit befriedigender Ausbeute vollzieht, und vor Allem, dass nur ein einziges Methylketon durch Acetylchlorid erhalten wird.

Das Methylketon des (4) Chlor-m-Xylols ist ein farbloses, aromatisch riechendes Oel, dessen Siedepunkt zu 258° bis 260° (uncorr.) bestimmt ist. Sein Oxim krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 103° (uncorr.). — Aus allen verschiedenen, als Nebenprodukte erhaltenen, niederer siedenden Fractionen konnte immer nur dieses eine Ketoxim erhalten werden.

Schliesslich sei erwähnt, dass Herr Neukranz auch mit verschiedenen Dihalogenverbindungen der aromatischen Reihe die Acetylirung versucht, aber mit keiner derselben, auch nicht mit dem m-Dichlorbenzol, ein Acetylderivat hat erhalten können. Mit dem Vorhandensein von zwei Halogenatomen an demselben Benzolkern scheint danach allgemein die Fähigkeit desselben, auf diesem Wege Alkylketone zu bilden, aufgehoben zu sein.

Freiburg i. B., März 1891.

Ueber Betaïne von Pyridinbasen;

von

Martin Krüger.

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Berlin.)

(Schluss.)

Kapitel II. β-Picolinbetaïn.

Zur Darstellung der Betaïne von Picolinen nach den Methoden von A. W. von Hofmann und Liebreich wählte ich von den drei existirenden Methylpyridinen das β-Methylpyridin oder β-Picolin, weil dieses frei von den isomeren Verbindungen, wenn auch mit geringer Ausbeute, nach der Zanoni-Hesekiel'schen[1]) Synthese erhalten werden kann.

Nach Hesekiel werden 10 Grm. Acetamid mit 32 Grm. Glycerin und 25—27 Grm. Phosphorsäureanhydrid 24 Stunden auf dem Sandbade digerirt, darauf mit Wasser und Alkali versetzt und destillirt; die so erhaltene Base wird nach dem Trocknen mit festem Aetzkali fractionirt. Die Ausbeute beträgt nur etwa 3 % des angewandten Acetamids. Nach meinen Versuchen habe ich gefunden, dass ein 24stündiges Digeriren auf dem Sandbade überflüssig ist; es genügte ein 6—8stündiges Erwärmen zur Erzielung der erwähnten Ausbeute vollkommen. Den Siedepunkt der Base fand ich zwischen 141°—143° liegend.

I. Einwirkung von Chloressigsäure auf β-Picolin.

β-Picolinbetaïnchlorhydrat, $C_6H_7N\begin{matrix}CH_2.COOH\\Cl\end{matrix}$.

Erwärmt man gleiche Theile von β-Picolin und Chloressigsäure, welches Verhältniss den Molekulargewichten der beiden Verbindungen entspricht, auf dem Wasserbade, so verläuft die Reaction in derselben Weise wie beim Pyridin; doch

[1]) Ber. 18, 910 u. 3091.

habe ich eine so heftige Einwirkung, wie sie beim Digeriren von Pyridin mit Chloressigsäure leicht eintritt, beim Picolin niemals wahrgenommen.

Auch hier färbt sich das Gemisch zunächst reingelb und geht allmählich in gelbroth über. Beim Abkühlen in Wasser wird es zu einer sehr zähen, syrupösen Masse, welche beim nochmaligen Erwärmen zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Derselbe wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung fiel das β-Picolinbetaïnchlorhydrat in vierseitigen, langgestreckten, mehr oder weniger breiten Prismen mit je einer Endfläche aus; die Krystalle sind farblos und glasglänzend.

Beim Eindampfen einer wässrigen Lösung der freien Base des β-Picolinbetaïns mit überschüssiger Salzsäure erhielt ich nach längerem Stehen der concentrirten Lösung über Aetzkali dasselbe Salz als harte, glasartige Masse, welche aus sehr grossen, langen und dicken Krystallen bestand.

Die Verbindung ist in kaltem, absolutem Alkohol schwer löslich, in heissem Alkohol dagegen und in Wasser sehr leicht, in Aether unlöslich. Sie fällt aus den alkoholischen Lösungen durch genügenden Zusatz von Aether sehr leicht als krystallinisches, weisses, an der Luft zerfliessliches Pulver aus.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige Lösung des β-Picolinbetaïnchlorhydrates tritt keine besondere Reaction auf; es erscheint nur dieselbe gelbe Farbe, welche beim Kochen des Salzes mit Natronlauge entsteht. Bromwasser erzeugt in der concentrirten, wässrigen Lösung eine gelbrothe Trübung.

In verdünnten Lösungen erzeugen Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure weisse Niederschläge, welche im Ueberschuss der Fällungsmittel sehr schwer löslich sind. Auf Zusatz von Kaliumquecksilber- und Kaliumcadmiumjodid entstehen weisse Trübungen, welche sich beim Schütteln der Flüssigkeiten schnell in Form gelber, öliger Tropfen zu Boden setzen. Kaliumwismuthjodid bewirkt einen amorphen Niederschlag von leuchtend hellrother Farbe.

Das β-Picolinbetaïnchlorhydrat schmilzt bei 189° unter Zersetzung.

Analyse:

1. 0,1188 Grm. Substanz gaben 0,2224 Grm. CO_2 u. 0,0594 Grm. H_2O.
2. 0,2101 Grm. Substanz gaben 13,6 Ccm. N bei 14° u. 761,5 Mm. Bar.

	Ber. f. $C_8H_9NO_2 . HCl$:	Gefunden:
C	51,20	51,06 %
H	5,33	5,56 „
N	7,47	7,63 „.

Die Ausbeute dieses Salzes ist bei der Darstellung aus Chloressigsäure und β-Picolin eine sehr gute, wenn man die in den alkoholischen Mutterlaugen noch enthaltenen Mengen der Verbindung durch Aether ausfällt.

Salzsaures β-Picolinbetaïnplatinchlorid, $(C_8H_9NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$.

Beim Versetzen einer wässrigen Lösung des β-Picolinbetaïnchlorhydrates mit Platinchlorid fällt ein orangegelber Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleinen, sechsseitigen Tafeln erhalten wird. Sie sind von matt orangerother Farbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich. Die Verbindung zersetzt sich bei 222°.

Analyse:

1. 0,3940 Grm. Substanz gaben 0,1089 Grm. Pt.
2. 0,2229 Grm. Substanz gaben 0,2176 Grm. CO_2 u. 0,0684 Grm. H_2O.

	Ber. f. $(C_8H_9NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	27,61	27,64 %
C	26,88	26,62 „
H	2,80	3,41 „.

β-Picolinbetaïn, $C_6H_7N\begin{matrix}CH_2 . COOH \\ OH\end{matrix}$.

Aus einer wässrigen Lösung des β-Picolinbetaïnchlorhydrates wird die Salzsäure mit feuchtem Silberoxyd genau ausgefällt, und das Filtrat nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet. Auch hier zeigt sich, wie beim Pyridinbetaïn, dass in dem vollkommen klaren Filtrate geringe Mengen von Silberoxyd gelöst sind, welches durch Salzsäure leicht nachgewiesen werden kann und beim Erhitzen der Lösung sich wieder ausscheidet. Der über

Schwefelsäure getrocknete Rückstand ist sehr hygroskopisch, löst sich in Wasser und in Alkohol leicht. Die durch Aether in der alkoholischen Lösung erzeugte milchige Trübung setzt sich sehr bald beim Reiben mit einem Glasstabe an den Wänden des Gefässes krystallinisch nieder. Die Krystalle sind mikroskopisch kleine, rhombische Blättchen.

Die so erhaltene freie Base giebt schon unter 100° sehr leicht ein Molekül Wasser ab, ebenso bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum.

Analysen:

1. 0,2651 Grm. Substanz nahmen bei 95° um 0,0281 Grm. ab.
2. 0,3026 Grm. Substanz nahmen bei 95° um 0,0321 Grm. ab.
3. 0,2304 Grm. trockne Substanz gaben 0,5347 Grm. CO_2 und 0,1285 Grm. H_2O.
4. 0,2568 Grm. desgl. gaben 20,2 Ccm. N bei 11,7° u. 767 Mm. Bar.

	Ber. f. $C_8H_9NO_2.H_2O$:	Gefunden:	
H_2O	10,65	10,61	10,60 %

	Ber. f. $C_8H_9NO_2$:	Gefunden:
C	63,58	63,29 %
H	5,96	6,20 „
N	9,27	9,45 „ .

II. Basische Salze des β-Picolinbetaïns.

Das β-Picolinbetain hat, wie das Pyridinbetaïn, grosse Neigung, mit Salzsäure basische, an der Luft sehr beständige Salze zu bilden, d. h. Verbindungen, welche aus 1 Mol. freier Base und 1 Mol. ihres salzsauren Salzes bestehen. Dieselben sind in Alkohol etwas schwerer als die neutralen Salze löslich, wenigstens scheiden sie sich aus den alkoholischen Lösungen, wenn sie in nicht zu geringer Menge neben den neutralen Salzen vorhanden sind, stets zuerst aus.

Basisches β-Picolinbetaïnchlorhydrat, $C_8H_9NO_2.HCl + C_8H_9NO_2.H_2O$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man wässrige oder besser alkoholische Lösungen von dem neutralen, salzsauren β-Picolinbetaïn mit überschüssigen stärkeren Basen, wie Pyridin, Picolin oder Ammoniak eindampft und den erhaltenen Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Bei Anwendung von

Pyridin oder Picolin genügt ein einmaliges Umkrystallisiren und nachheriges Auswaschen mit absolutem Alkohol vollständig, um das basische Salz rein zu erhalten, da die neben diesem bei der Reaction entstehenden Chlorhydrate der erwähnten Pyridinbasen in Alkohol noch bedeutend leichter löslich sind, als das basische Salz.

Ferner scheidet sich das basische Salz beim Erkalten einer alkoholischen Lösung aus, welche gleiche Moleküle des β-Picolinbetaïns und seines salzsauren Salzes enthält. In allen Fällen wurde die Verbindung in kleinen, derben Krystallen erhalten.

Die Analyse der aus Picolin und β-Picolinbetaïnchlorhydrat erhaltenen Verbindung ergab:

1. 0,3485 Grm. Substanz gaben 0,1393 Grm. AgCl.
2. 0,2340 Grm. Substanz gaben 0,4600 Grm. CO_2 u. 0,1293 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_9NO_2.HCl + C_8H_9NO_2.H_2O$:	Gefunden:
Cl	9,96	9,89 %
C	53,86	53,61 „
H	5,89	6,14 „.

Jedenfalls entsteht dieselbe Verbindung analog dem basischen Pyridinbetaïnchlorhydrat auch direct bei der Einwirkung von β-Picolin auf Chloressigsäure, wenn man ersteres im Ueberschuss nimmt; doch habe ich diesen Versuch nicht ausführen können, weil mir von dem β-Picolin keine hinreichende Menge mehr zur Verfügung stand.

β-Picolinbetaïnchlorhydratpyridinbetaïn,

$$C_8H_9NO_2.HCl + C_7H_7NO_2.H_2O.$$

In den bisher beschriebenen basischen Salzen des Pyridin- und des β-Picolinbetaïns sind stets zwei Moleküle ein und derselben Base vorhanden, doch gehen, wie der folgende Versuch beweist, auch Betaïne verschiedener Pyridinbasen solche Molekularverbindungen ein.

Löst man nämlich gleiche Moleküle von Pyridinbetaïn und salzsaurem β-Picolinbetaïn in Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten der heissen, concentrirten Lösung eine Verbindung aus, welche ich, um sicher zu sein, dass ich es nicht

mit einem mechanischen Gemisch der beiden Componenten zu thun hatte, mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirte. Beim Erkalten schied sich stets eine in dünnen, rechteckigen Blättchen krystallisirende Substanz aus, welche niemals unter ihren Krystallen die rhombischen Gestalten des Pyridinbetaïns aufwies.

Analysen:

1. 0,3805 Grm. Substanz gaben 0,1605 Grm. AgCl.
2. 0,2278 Grm. Substanz gaben 0,4403 Grm. CO_2 u. 0,1181 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_5H_5NO_2.HCl + C_7H_7NO_2.H_2O$:	Gefunden:
C	52,55	52,71 %
H	5,55	5,76 „
Cl	10,36	10,44 „.

Die Existenz dieser basischen Salze eröffnet eine weite Perspective auf eine Anzahl ähnlich zusammengesetzter Verbindungen; denn man wird annehmen können, dass die Betaïne sämmtlicher Pyridinbasen und vielleicht auch anderer tertiärer Basen durch Addition gleicher, sowie verschiedener Moleküle basische Salze bilden. Erhöht wird deren Zahl noch, wenn man bedenkt, dass im letzteren Falle, also beim Zusammentreten der Moleküle verschiedener Basen, stets zwei verschiedene basische Salze erhalten werden müssen, je nachdem die Säure mit dem einen oder dem anderen Molekül verbunden ist.

Im Anschluss an diese Verbindungen möchte ich noch erwähnen, dass es mir nie gelungen ist, basische Salze zu erhalten, in denen das Molekularverhältniss von freier Base zum salzsauren Betaïn ein anderes gewesen wäre, wie eins zu eins.

III. Einwirkung von Chloressigsäureäthyläther auf β-Picolin.

Lässt man β-Picolin und Chloressigsäureäthyläther im Verhältniss ihrer Molekulargewichte über Aetzkali auf einander einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit gelbroth, scheidet aber erst nach etwa 24 Stunden eine Kruste von derben und grossen Krystallen ab. Nach mehreren Tagen erstarrt das Gemisch vollständig zu einer harten Krystallmasse, welche leicht durch Absaugen mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe von den geringen Mengen der Mutterlauge

befreit werden kann. Die so erhaltene Verbindung, das Chlorid des β-Picolinbetaïnäthylesters, ist ausserordentlich hygroskopisch. Es gelingt ebensowenig, wie bei der entsprechenden Verbindung des Pyridins, dieselbe aus Wasser oder Alkohol umzukrystallisiren oder sie aus alkoholischer Lösung durch Aether, trotzdem sie in diesem unlöslich ist, auszufällen. Nach dem vollständigen Extrahiren der Verbindung mit Aether wird sie als ein rosa gefärbtes Krystallpulver erhalten, welches im Röhrchen erhitzt sich bei 153° zersetzt.

Platinsalz des β-Picolinbetaïnesterchlorids, $(C_{10}H_{14}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$.

Das Platinsalz der Verbindung fällt beim Versetzen ihrer wässrigen Lösung mit Platinchlorid als gelber Niederschlag zu Boden und wird nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser in vierseitigen Prismen erhalten. Dieselben sind glänzend und von orangerother Farbe. In kaltem Wasser ist die Verbindung ziemlich schwer, leicht in heissem löslich; sie zersetzt sich bei 207°.

Analyse:

1. 0,3950 Grm. Substanz gaben 0,1008 Grm. Pt.
2. 0,2654 Grm. Substanz gaben 0,3032 Grm. CO_2 u. 0,0959 Grm. H_2O.

	Ber. f. $(C_{10}H_{14}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	25,60	25,52 %
C	31,16	31,16 „
H	3,64	4,01 „ .

Beim Behandeln des Chlorids vom β-Picolinbetaïnäthylester mit feuchtem Silberoxyd spaltet sich dasselbe in Silberchlorid, Aethylalkohol und β-Picolinbetaïn nach der Gleichung:

$$C_6H_7N\begin{matrix}CH_2 . COOC_2H_5\\Cl\end{matrix} + AgOH + H_2O = C_6H_7N\begin{matrix}CH_2 . COOH\\OH\end{matrix} + AgCl + C_2H_5(OH).$$

Anhang zum Picolinbetaïn.

Einwirkung von Chloressigsäureäthyläther auf käufliches Picolin.

Das in der Kahlbaum'schen Fabrik käufliche Picolin, welches neben den drei isomeren Picolinen auch noch Pyridin

enthält, wurde in gleicher Weise, wie das β-Picolin mit Chloressigsäureäthylester behandelt. Die Reaction verläuft hier in anderer Weise: nach eintägigem Stehen über festem Aetzkali bildet sich nämlich am Boden des Gefässes eine dickflüssige, syrupöse Schicht von dunkelbrauner Farbe, welche erst nach längerer Zeit zu einer harten Kruste erstarrt. Auf dieser breiten sich allmählich Drusen von gelbroth gefärbten, grossen Krystallen aus, welche schliesslich die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Die Krystalle wurden nach dem Absaugen der Mutterlauge mit Aether ausgewaschen. Das so erhaltene Produkt ist ein Gemenge von Betaïnesterchloriden der oben genannten Basen. Aus demselbelben lässt sich jedoch in sehr einfacher Weise das Chlorid des β-Picolinbetaïnesters isoliren.

Die wässrige Lösung des Produktes giebt nämlich mit Platinchlorid versetzt einen Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser einheitliche Krystalle und zwar die vierseitigen Prismen des β-Picolinbetaïnesterchlorid-Platinchlorids zeigt. Da auch der Schmelzpunkt (208°) mit dem für dieses Doppelsalz gefundenen Werthe (207°) übereinstimmt und die Analyse die verlangten Zahlen ergab, so ist wohl kein Zweifel, dass die erhaltene Verbindung mit dem genannten Platinsalz identisch ist.

Analyse:

1. 0,3347 Grm. Substanz gaben 0,0854 Grm. Pt.
2. 0,2703 Grm. Substanz gaben 0,3073 Grm. CO_2 u. 0,0944 Grm. H_2O.

	Ber. f. $(C_{10}H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	25,60	25,52 %
C	31,16	31,01 „
H	3,64	3,88 „ .

Aus dem angestellten Versuch ergiebt sich, dass das Platinsalz des β-Picolinbetaïnäthylesterchlorids von den drei isomeren Verbindungen im Wasser am schwersten löslich ist und daher zur Isolirung des β-Picolins aus dem käuflichen Picolin dienen kann.

Kapitel III. Aethylpiperidinbetaïn.

Das Aethylpiperidin wurde aus Piperidin und Jodäthyl bei Gegenwart von Natronlauge auf folgendem Wege dargestellt:

Man lässt zu Piperidin, welches in einem Kolben über ziemlich concentrirter, überschüssiger Natronlauge als ölige Schicht schwimmt, sehr allmählich und unter stetigem Umschütteln der Flüssigkeit Aethyljodid aus einem Tropftrichter zufliessen. Die Menge des Aethyljodids nimmt man etwas grösser, als für das angewandte Piperidin berechnet ist. Das jodwasserstoffsaure Aethylpiperidin, welches sich beim jedesmaligen Zuträufeln des Jodäthyls bildet, wird sogleich beim Umschütteln des Gemisches durch die Natronlauge in Natriumjodid und die freie Base zersetzt. Nach Beendigung der Reaction erwärmt man die Flüssigkeit noch etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbade, trennt dann die beiden Schichten mit Hilfe eines Scheidetrichters, trocknet die Base mit festem Aetzkali und reinigt sie schliesslich durch fractionirte Destillation. Sie siedet bei 128° (Cahours[1]).

I. Einwirkung von Chloressigsäureäthyläther auf Aethylpiperidin.

Chlorid des Aethylpiperidinbetaïnäthyläthers,

$$C_7H_{15}N\begin{matrix}CH_2 . COOC_2H_5\\Cl\end{matrix}.$$

Mischt man Aethylpiperidin und Chloressigsäureäthyläther im Verhältniss ihrer Molekulargewichte mit einander, so färbt sich die Flüssigkeit sofort hellroth und nach kurzer Zeit tritt Trübung derselben infolge von Auscheidung mikroskopischer Krystalle ein. Doch erstarrt das Gemisch auch hier erst nach tagelangem Stehen über festem Aetzkali vollständig.

Das Chlorid des Aethylpiperidinbetaïnäthyläthers krystallisirt in sehr dünnen, glänzenden Blättchen. Es zeigt in Betreff seiner Löslichkeit und seines Verhaltens an der Luft dieselben Eigenschaften, wie die entsprechenden Verbindungen von Pyridin und β-Picolin. Auch bei diesem gelingt es nicht, durch Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung desselben eine krystallinische Ausscheidung zu erhalten.

---

[1]) Ann. Chim. 38, 243.

Das Platindoppelsalz der Verbindung, $(C_{11}H_{22}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$.

Eine wässrige Lösung der Verbindung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag; dagegen entsteht in der alkoholischen Lösung derselben auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid eine gelbe Trübung, welche sich schnell in Form öliger Tropfen zu Boden setzt und erst nach längerer Zeit erstarrt. In heissem Alkohol löst sich das Platindoppelsalz leicht, erscheint aber beim Erkalten wieder als syrupöse Flüssigkeit, welche nach dem Abgiessen des Alkohols sofort erstarrt. Schön krystallisirt erhält man die Verbindung aus wässrigem Alkohol; der Zusatz des Wassers verhindert die ölige Ausscheidung des Platindoppelsalzes beim Erkalten der alkoholischen Lösung. Die Krystalle sind rhombische, dünne Blättchen von orangegelber Farbe und schwachem Glanze, welche häufig an zwei gegenüberliegenden Ecken abgestumpft sind und infolge von Aneinanderlagerung mehrerer Krystalle stufenförmige Einschnitte zeigen. Die Verbindung schmilzt bei 150°.

Analysen:

1. 0,2104 Grm. Substanz gaben 0,2490 Grm. CO_2 u. 0,1094 Grm. H_2O.
2. 0,2100 Grm. Substanz gaben 0,2482 Grm. CO_2 u. 0,1081 Grm. H_2O.
3. 0,3173 Grm. Substanz gaben 0,0776 Grm. Pt.
4. 0,2704 Grm. Substanz gaben 0,0662 Grm. Pt.
5. 0,3801 Grm. Substanz gaben 0,0927 Grm. Pt.

	Ber. f. $(C_{11}H_{22}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$:	Gefunden:		
C	32,58	32,28	32,23 %	—
H	5,43	5,78	5,72 „	—
Pt	24,34	24,46	24,48 „	24,39 %.

Aethylpiperidinbetaïn, $C_9H_{17}NO_2$.

Das Chlorid des Aethylpiperidinbetaïnäthyläthers wird in wässriger Lösung durch Einwirkung feuchten Silberoxyds in Silberchlorid, Aethylalkohol und Aethylpiperidinbetaïn gespalten. Beim Einengen des Filtrates vom Silberchloridniederschlage auf dem Wasserbade tritt ziemlich starker Geruch nach Aethylpiperidin auf; zugleich färbt sich die Flüssigkeit braun. Sie hinterlässt nach dem Verdunsten der letzten Mengen

des Wassers über Schwefelsäure einen dunkelbraunen, krystallinischen, sehr leicht zerfliesslichen Rückstand, dem mit absolutem Alkohol die Base entzogen wird. Aus der bis zum Syrup eindampften alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten die freie Base in zu Gruppen vereinigten, schmalen Blättchen aus. Beim Durchrühren der concentrirten, alkoholischen Lösung mit Aether fällt sie als weisses, krystallinisches Pulver aus, welches ausserordentlich hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich ist.

Die Base verliert schon beim Trocknen über Schwefelsäure einen Theil ihres Krystallwassers, so dass der bei 100° gefundene Verlust stets geringer war, als für ein Molekül Wasser berechnet ist. Auch durch mehrmaliges Behandeln mit absolutem Alkohol kann sie wasserfrei erhalten werden.

Analyse:

0,2729 Grm. Substanz gaben 0,6291 Grm. CO_2 u. 0,2494 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_9H_{17}NO_2$:	Gefunden:
C	63,16	62,87 %
H	9,94	10,15 „

II. Einwirkung von Chloressigsäure auf Aethylpiperidin.

Die Einwirkung von Chloressigsäure auf Aethylpiperidin vollzieht sich bedeutend langsamer, als wie es für die Basen Pyridin und β-Picolin angegeben ist. Man kann das Gemisch gleicher Moleküle des Aethylpiperidins und der Chloressigsäure auf stark kochendem Wasserbade digeriren, ohne den Eintritt einer heftigen Reaction befürchten zu brauchen. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei zunächst gelb, welche Farbe allmählich in ein helles Braun übergeht; gleichzeitig findet eine geringe kohlige Abscheidung statt. Das Gemisch habe ich während des Erhitzens selbst nicht zum Erstarren bringen können, beim Abkühlen erhält man auch nur einen syrupösen Krystallbrei, den man, um nicht zu grossen Verlust beim Absaugen der Mutterlauge zu erleiden, am besten in nicht zu wenig Alkohol löst. Aus dieser Lösung fällt Aether einen krystallinischen Niederschlag, während aus concentrirterer, alkoholischer Lösung durch Aether wieder der ursprüngliche syrupöse Krystallbrei

ausgeschieden wird. Die Krystalle sind mikroskopisch kleine, länglich-vierseitige Blättchen von schwachem Glanze. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, löst sich in Alkohol, wie in Wasser sehr leicht und schmilzt bei 186°—187° unter Zersetzung.

Analyse:

1. 0,2066 Grm. Substanz gaben 0,3928 Grm. CO_2 u. 0,1657 Grm. H_2O.
2. 0,2378 Grm. Substanz gaben 0,1635 Grm. AgCl.
3. 0,4823 Grm. Substanz gaben 0,3326 Grm. AgCl.

	Ber. f. $C_9H_{17}NO_2.HCl$:	Gefunden:	
C	52,05	51,85 %	—
H	8,68	8,91 „	—
Cl	17,11	17,01 „	17,06 %.

Mit Platinchlorid versetzt, geben weder wässrige noch alkoholische Lösungen des salzsauren Aethylpiperidinbetaïns Niederschläge. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt ein syrupöser, orangerother Rückstand, in dem sich nach mehreren Tagen lange und dicke prismatische Krystalle zeigen.

Erwärmt man eine wässrige Lösung des Salzes mit Natronlauge, so tritt schwacher Geruch nach Piperidin und geringe Gelbfärbung der Flüssigkeit ein; in gleicher Weise wirkt Natriumamalgam.

In concentrirter, wässriger Lösung der Verbindung erzeugt Bromwasser eine gelbrothe Trübung; in verdünnten Lösungen entstehen durch Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure sehr geringe Trübungen, die im Ueberschuss der Fällungsmittel sich sofort lösen. Jod in Jodkalium bewirkt einen braunrothen, Jodkaliumquecksilberjodid einen weissen, im Ueberschuss desselben leicht löslichen Niederschlag. Kaliumwismuthjodid erzeugt eine reichliche, hellrothe, anscheinend amorphe Fällung.

Schluss.

Um die erhaltenen Resultate kurz zusammenzufassen, so ergiebt sich, dass mit Hilfe der Hofmann'schen und Liebreich'schen Methoden die Betaïne von Pyridin, β-Picolin und Aethylpiperidin in sehr bequemer Weise dargestellt werden können, und dass in allen Fällen die Ausbeute der direct erhaltenen Produkte, der salzsauren Betaïne, resp. der Chloride

ihrer Aethylester eine vorzügliche ist. Chloressigsäure wirkt auf die genannten Basen erst bei 100° ein, und zwar nimmt die Heftigkeit der Reaction und die Zeit, welche dieselbe erfordert, vom Pyridin zum Aethylpiperidin ab. Der Chloressigsäureäthylester dagegen bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den drei Basen Additionsprodukte, und es zeigen sich beim Pyridin und Aethylpiperidin fast sofort nach dem Herstellen der Reactionsgemische krystallinische Ausscheidungen der Chloride ihrer Betaïnäthylester, während beim β-Picolin erst nach längerer Zeit Krystalle auftreten.

Die Betaïne der Pyridinreihe schliessen sich in ihrem ganzen Verhalten den Betaïnen der Fettreihe an. Trotz der in ihren Molekülen enthaltenen Carboxylgruppen zeigen sie vorwiegend basischen Charakter; doch beweist der Ersatz des Wasserstoffatoms durch Alkoholradicale in der Carboxylgruppe, dass diese ihre Reactionsfähigkeit noch bewahrt hat. Die durch Eintritt von Alkylen entstehenden Ester der Betaïne sind in ihren Chloriden — vom Pyridinbetaïnester habe ich ausserdem das Nitrat dargestellt — beständige, gut krystallisirende Verbindungen, während sie, wenn man versucht durch Einwirkung feuchten Silberoxyds auf ihre Chloride die freien Basen zu erhalten, unter Abspaltung von Silberchlorid und Aethylalkohol in die entsprechenden Betaïne übergehen. Als Base dagegen geht das Pyridinbetaïn, welches als der Vertreter der Betaïne von Pyridinbasen angesehen werden muss, mit starken anorganischen Säuren gut krystallisirende Verbindungen ein, ebenso mit Pikrinsäure; mit flüchtigen und schwachen organischen Säuren, wie Essigsäure und Benzoësäure, bildet es keine Salze. Auch gegen Alkyljodide verhält es sich indifferent.

Seine Verbindungen mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, die salzsauren Betaïne von Picolin und Aethylpiperidin, sowie die freien Betaïne der drei Basen sind in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich und können durch Aether aus ihren alkoholischen Lösungen sehr leicht als krystallinische Niederschläge erhalten werden. Letzteres gilt nicht für die Chloride der Betaïnäthylester. Auch zeigen diese vor allem die Eigenschaft, an der Luft zu zerfliessen.

In den erwähnten Salzen der Betaïne der Pyridinbasen treten die Betaïne stets als einsäurige Basen auf; um so bemerkenswerther ist daher das Verhalten des Pyridinbetaïns zur Chromsäure, der es als zweisäurige Base entgegentritt. Eine ähnliche Verbindung ist vom gewöhnlichen Betaïn, dem Oxyneurin, noch nicht bekannt.

Von Wichtigkeit ist ferner das Bestreben der Betaïne der Pyridinbasen, mit Halogenwasserstoffsäuren basische Salze zu bilden, und dass die in einem Molekül einer solchen Verbindung enthaltenen beiden Betaïne verschiedenen Pyridinbasen angehören können.

Neben Pyridinbetaïn, seinem neutralen und basischen Chlorhydrate verbindet sich vor allem das Chlorid seines Aethylesters mit Salzen von Schwermetallen zu Doppelverbindungen.

In den wässrigen Lösungen der Betaïne der Pyridinbasen werden durch fast alle Alkaloïdreagentien Niederschläge erzeugt.

Die freien Basen der Betaïne geben bei 100° oder schon unterhalb dieser Temperatur leicht ein Molekül Wasser ab; ebenso bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen zersetzen sie sich theilweise, leichter beim Erhitzen mit fixen Alkalien, während sie gegen Säuren beständiger sind.

Die beim Erhitzen des Pyridinbetaïns, resp. seiner Chlorhydrate über ihren Schmelzpunkt entstehenden basischen Destillate enthalten nur Pyridin. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Pyridinbetaïn unter Abspaltung und Oxydation der $CH_2.COOH$-Gruppe vollständig in Pyridin über, und durch Reduction desselben mit Natriumamalgam entsteht unter Abscheidung eines humusartigen Körpers eine auch aus dem Pyridincholin durch Einwirkung desselben Reductionsmittels zu erhaltende Verbindung.

Ueber die Abkömmlinge des „Salols".

von

W. Knebel.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

Trotz der erfolgreichen Verwendung des salicylsauren Phenyläthers in der Medicin und der leichten Zugänglichkeit desselben ist das chemische Verhalten dieses Körpers noch wenig untersucht.

In Folgendem sollen die Ergebnisse der Nitrirung des Salols unter den verschiedensten Bedingungen mitgetheilt werden. Wie sich gezeigt hat, findet die Bildung von Nitroderivaten dieser Verbindung $C_6H_4OHCOOC_6H_5$ in ganz bestimmter Weise so statt, dass zuerst 1 resp. 2 Wasserstoffatome des o-Oxybenzoyls durch Nitryl substituirt werden, dann erst ein drittes Wasserstoffatom des Phenyls durch Nitryl verdrängt wird. Sowohl die Spaltung der zu beschreibenden Nitrylverbindungen, als auch die synthetische Bildung solcher, haben die Beweise für ihre Constitution geliefert.

Das zu den Versuchen benutzte Salol wurde von Herrn Dr. Kolbe in Radebeul mir in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich nicht unterlassen möchte, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.

Acetylsalol. Vor Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der Nitrosalole soll über das bis jetzt noch unbekannte Acetylderivat des Salols kurz berichtet werden. Das Acetylsalol, $C_6H_4(OCOCH_3)COOC_6H_5$, wird durch Erhitzen von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid mit trocknem Salol, und Eingiessen der Flüssigkeit in absoluten Alkohol gewonnen; es scheiden sich dann beim Erkalten sternförmige Krystalle aus, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzp. 97° besitzen.

0,2075 Grm. lieferten 0,5306 Grm. CO_2 = 69,73 % C, und 0,0887 Grm. H_2O = 4,74 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	70,30	69,73 %
H_{12}	4,70	4,74 „
O_4	25,00	—
	100,00	

Man muss zu der Darstellung dieses Körpers das Salol vorher gut trocknen, und darf statt des absoluten Alkohols nicht verdünnten anwenden, da sonst Krystalle erhalten werden, deren Schmelzpunkt zwischen 92°—95° liegt, und deren Analysen einen Krystallwassergehalt von $^1/_2$—2% ergeben. Durch Verseifen zerfällt der Körper in Salicylsäure, Essigsäure und Phenol.

Nitroderivate des Salols.

α-Mononitrosalol = (a-) m-nitrosalicylsaures Phenyl,

$$C_6H_3(\underset{(5)}{NO_2})(\underset{(2)}{OH})\underset{(1)}{COOC_6H_5}.$$

Zur Darstellung des α-Nitrosalols löst man 20 Grm. Salol in 25 Grm. Eisessig, und giebt tropfenweise gewöhnliche conc. Salpetersäure zu; in kurzer Zeit tritt gelbe, dann rothe Färbung ein, wobei salpetrige Dämpfe entweichen und die Temperatur bis 70° steigt. Nach dem Kühlen scheidet sich bald ein fester Körper aus, welcher sich schwer aus Alkohol, leichter aus Eisessig umkrystallisiren lässt; er bildet schöne Nadeln vom Schmelzp. 150°—151°.

Die Ausbeute an Nitrosalol ist trotz der vorsichtigen Nitrirung ziemlich gering; nach mehr als einstündiger langsamer Einwirkung der Salpetersäure auf dem Wasserbade erhielt ich nur 12 Grm. Beim Eindampfen der Mutterlauge schieden sich wasserhelle, monokline Krystalle ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzp. 42° hatten, sich demnach als unverändertes Salol erwiesen.

Bessere Ausbeute wird erzielt, wenn man zu einer Lösung von Salol in Eisessig Salpetersäure vom spec. Gew. 1,525 giebt, kühlt, und die Lösung sich selbst überlässt; nach einiger Zeit scheiden sich schöne Nadeln aus, welche umkrystallisirt den Schmelzp. 150°—151° ergeben. In der Mutterlauge ist, wenn ein kleiner Ueberschuss von Salpetersäure angewandt worden, kein unverändertes Salol mehr zu finden.

Wenn man auf trocknes, oder auch eben flüssiges, Salol conc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,525 tropfenweise einwirken lässt, so erhält man, jedoch nur in der Kälte, ebenfalls Krystalle, welche aus Eisessig umkrystallisirt sich als Mononitrosalol erweisen.

Analyse des α-Nitrosalols:

1. 0,1605 Grm. gaben 0,3531 Grm. CO_2 = 60,00 % C und 0,0578 Grm. H_2O = 3,8 % H.

2. 0,2561 Grm. gaben 0,5673 Grm. CO_2 = 60,4 % C, und 0,0876 Grm. H_2O = 3,79 % H.

3. 0,3592 Grm. gaben bei 17° und 743 Mm. Druck 17,5 Ccm. N = 5,52 % N.

4. 0,2597 Grm. gaben bei 16° und 761 Mm. Druck 12,8 Ccm. N = 5,63 % N.

	Berechnet:	Gefunden:			
		1.	2.	3.	4.
C_{13}	60,23	60,00	60,40	—	—
H_9	3,48	3,8	3,79	—	—
N	5,40	—	—	5,52	5,63
O_5	30,89	—	—	—	—
	100,00				

Durch Verseifen mit Natronlauge und Ansäuern mit Schwefelsäure zerfällt das α-Nitrosalol in (a)m-Nitrosalicylsäure vom Schmelzp. 222° und Phenol; demnach ist dasselbe (a)m-nitrosalicylsaures Phenyl:

$$C_6H_3\underset{(5)}{(NO_2)}\underset{(2)}{(OH)}\underset{(1)}{COOC_6H_5}.$$

Im Rohre mit alkoholischem Ammoniak eingeschlossen, und im Wasserbade einige Stunden auf 100° erhitzt, erfährt das α-Nitrosalol Umwandlung in das Amid der (a)m-Nitrosalicylsäure, welches nach Eindunsten des Röhreninhalts zurückblieb, und aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzp. 124° besass.[1])

Schliesslich sei noch bemerkt, dass bei der Nitrirung unter obigen Bedingungen das isomere β-Nitrosalol nicht, oder nur in Spuren gebildet wird.

Darstellung des α-Mononitrosalols auf synthetischem Wege.

Um analog dem Verfahren von Nencki und Rasinsky[2]) zur Gewinnung des Salols auch Nitrosalol darzustellen, gewann

[1]) Hübner, Ann. Chem. **195**, 6. 7.

[2]) Dies. Journ. **31**, 472 (1885).

ich zunächst aus Salicylsäure nach der bekannten Methode Nitrosalicylsäure durch Wechselwirkung von 5 Grm. Salpetersäure, 10 Grm. Salicylsäure und 80 Grm. Eisessig[1]); es erfolgte schon in der Kälte lebhafte Reaction unter Wärmeentwicklung. In Wasser gegossen, schieden sich Nadeln ab, welche aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sich als reine (a)m-Nitrosalicylsäure (Schmelzp. 222°), herausstellten.

Entsprechend der Vorschrift von Nencki wurden 18 Grm. dieser Säure mit 9 Grm. Phenol und 7 Grm. Phosphoroxychlorid im Oelbade mehrere Stunden auf 120°—130° erhitzt; die dann gebildete Flüssigkeit wird von der zäh am Boden des Gefässes haftenden Phosphorsäure in Wasser abgegossen, und das sich ausscheidende Produkt aus Alkohol, oder besser Eisessig, mehrmals umkrystallisirt; man gewinnt so das α-Nitrosalol (Schmelzp. 150°—151°), welches in jeder Hinsicht mit dem aus Salol dargestellten übereinstimmt.

Darstellung des isomeren β-Mononitrosalols auf synthetischem Wege.

Um das β-Nitrosalol kennen zu lernen, wurde nach obigem Verfahren β-Nitrosalicylsäure ($COOH : OH : NO_2 = 1 : 2 : 3$) mit Phenol und Phosphoroxychlorid in Wechselwirkung gebracht, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Temperatur auf 100° gehalten wird. Das in Wasser abgegossene Oel, welches nach einiger Zeit fest wird, befreit man von der überschüssigen Nitrosalicylsäure durch Behandeln mit Sodalösung in der Kälte, und krystallisirt dann aus Alkohol um; es resultiren prismatische Krystalle vom Schmelzp. 101°.

0,2465 Grm. lieferten 0,0888 Grm. H_2O = 3,5 % H und 0,5427 Grm. CO_2 = 60,23 % C.

	Berechnet	Gefunden:
C_{13}	60,23	60,23
H_9	3,48	3,5

Acetylnitrosalole, $C_6H_3(NO_2)(OCOCH_3)COOC_6H_5$.

Wenn man das α-Nitrosalol vom Schmelzp. 150°—151° mit Essigsäureanhydrid einige Zeit kocht, dann die Flüssigkeit

[1]) Hübner, Ann. Chem. 195, 7.

in Alkohol giebt, und den sich ausscheidenden festen Körper aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das α-Mononitroacetylsalol, welches feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 118° bildet.

0,1751 Grm. lieferten 0,3806 Grm. CO_2 = 59,3 % C und 0,0578 Grm. H_2O = 3,7 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	59,80	59,3
H_{11}	3,66	3,7
N	4,65	—
O_6	31,89	—
	100,00	

Aus Acetylsalol entsteht durch Nitriren nicht das obige Mononitroacetylsalol, sondern das α-Mononitrosalol. Wird Acetylsalol in Eisessig gelöst und in der Kälte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 zugefügt, sodann nach Zusatz derselben sofort gekühlt, so scheiden sich nach einigen Stunden Nadeln ab, welche aus Eisessig umkrystallisirt, den Schmelzp. 150°—151° haben. Die Stickstoffbestimmung zeigte, dass α-Nitrosalol vorlag:

0,1667 Grm. der Substanz lieferten bei 20° und 758 Mm. Druck 8,6 Ccm. N = 5,8 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,48	5,8.

Das β-Nitroacetylsalol wird aus dem β-Nitrosalol (Schmelzp. 101°) so dargestellt, dass man dasselbe einige Zeit mit Essigsäureanhydrid erhitzt, und dann, nach dem Erkalten, mit einem Gemisch von Aether und Petroläther behandelt. Nach einiger Zeit resultirt ein breiiger Niederschlag, welcher, um überschüssiges Essigsäureanhydrid zu verjagen, erhitzt wird. Die zurückbleibende klare Flüssigkeit erstarrt zu einer harzigen Masse, welche nach ca. achttägigem Stehen im Exsiccator zu einer festen, krystallinischen Substanz wird. Dieselbe gepulvert und vorsichtig getrocknet, ergab den Schmelzp. 95°.

0,2156 Grm. gaben 0,0747 Grm. H_2O = 3,8 % H und 0,4679 Grm. CO_2 = 59,46 % C.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	59,80	59,46
H_{11}	3,66	3,8
N	4,65	—
O_6	31,89	—
	100,00	

Dinitrosalol = Dinitrosalicylsaures Phenyl,
$C_6H_2(NO_2)_2OHCOOC_6H_5$.

Dasselbe kann auf verschiedene Arten gewonnen werden: 1. Durch längeres Behandeln einer Lösung von Salol in Eisessig mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 auf dem Wasserbade; es entsteht dann ein grobkörniger Niederschlag, welcher abgesaugt, und aus Eisessig umkrystallirt, schöne Nadeln liefert, deren Schmelzpunkt bei 183° liegt.

2. Dasselbe entsteht dadurch, dass man zu erhitzter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 direct Salol hinzufügt, und

3. bildet sich Dinitrosalol aus dem Acetylsalol dadurch, dass man zu der Lösung desselben in Eisessig Salpetersäure vom spec. Gew. 1,525 giebt, ohne dabei zu kühlen, noch auch zu erwärmen.

Das Dinitrosalol ist in Alkohol schwer löslich, leichter in Benzol und Chloroform, am besten wird es von Eisessig aufgenommen.

0,2140 Grm. lieferten bei 17° und 756 Mm. Druck = 17,2 Ccm. N = 9,23 % N.

0,3072 Grm. lieferten 0,0748 Grm. H_2O = 2,4 % H und 0,5790 Grm. CO_2 = 51,3 % C.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{13}	51,31	51,3
H_8	2,63	2,4
N_2	9,21	9,23
O_7	36,85	—
	100,00	

Analyse des aus Acetylsalol dargestellten Dinitrosalols:

0,3238 Grm. gaben bei 16° und 758 Mm. Druck 26,0 Ccm. N = 9,33 % N.

0,2640 Grm. lieferten 0,0732 Grm. H_2O = 3,08 % H und 0,4882 Grm. CO_2 = 50,42 % C.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{13}	51,31	50,42
H_8	2,63	3,08
N_2	9,21	9,33
O_7	36,85	—
	100,00	

Das Acetylderivat des Dinitrosalols:

$$C_6H_2(NO_2)_2O(COCH_3).COOC_6H_5$$

entsteht aus diesem durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Mit Aether ausgefällt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wird es in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 118° erhalten.

0,1135 Grm. gaben 0,0340 Grm. H_2O = 3,3 % H und 0,2160 Grm. CO_2 = 51,9 % C.

0,0876 Grm. lieferten bei 20° und 752 Mm. Druck 6,6 Ccm. N, entsprechend 8,5 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	52,00	51,9
H_{10}	2,90	3,3
N_2	8,10	8,5
O_8	37,00	—
	100,00	

Nach dem Verseifen des Dinitrosalols mit Natronlauge und dem Ansäuern mit Schwefelsäure trat deutlich der Geruch nach dem frei gewordenen Phenol auf, und der mehrmals aus Wasser umkrystallisirte Niederschlag wies sich als Dinitrosalicylsäure vom Schmelzp. 173° aus.

Analyse derselben:

0,2232 Grm. lieferten 0,0408 Grm. H_2O = 2,03 % H und 0,2989 Grm. CO_2 = 36,5 % C.

0,2292 Grm. gaben bei 18° und 746 Mm. Druck 25,2 Ccm. N = 12,4 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C_7	36,84	36,5
H_4	1,74	2,03
N_2	12,22	12,4
O_7	49,20	—
	100,00	

Die bei der Darstellung des Dinitrosalols erhaltene Mutterlauge wurde eingedampft, wobei gelbe, krystallinische Gebilde sich absetzten, die aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzp. 122° besassen. Aus diesem Schmelzpunkt und dem Stickstoffgehalt ergab sich, dass die Krystalle Pikrinsäure waren.

0,2374 Grm. lieferten bei 10° und 745 Mm. Druck 37,2 Ccm. N = 18,39 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,3	18,39.

Trinitrosalole, $C_6H_2(NO_2)_2OHCOOC_6H_4(NO_2)$.

Durch kräftige Einwirkung von Salpetersäure entstehen unter besonderen Bedingungen neben anderen Körpern zwei isomere Trinitrosalole, deren Verhalten bei der Verseifung zeigt, dass das eine der o-Nitro-Phenyl-, das andere der p-Nitro-Phenyläther der Dinitrosalicylsäure ist.

Dinitrosalicylsaures Orthonitrophenyl.

Dasselbe wird so dargestellt, dass man Salol in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,525 einträgt, welcher zweckmässig etwas conc. Schwefelsäure zugefügt ist. Die Reaction ist ausserordentlich heftig und vollzieht sich unter Entweichen von nitrosen Dämpfen und starker Wärmeentwicklung, zuweilen unter Feuererscheinung. Nach dem Erkalten wird die trübe, gelblichroth gefärbte Flüssigkeit in Wasser gegossen, in welchem sofort sich ein klebriger Niederschlag abscheidet, welcher durch längeres Behandeln mit Wasser erhärtet; derselbe wird abgepresst und mit absolutem Alkohol in der Siedehitze behandelt. Er löst sich in verhältnissmässig viel Alkohol und bei längerem Kochen in demselben mit dunkelgelber bis röthlicher Farbe. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man silberglänzende, krystallinische Blättchen vom Schmelzp. 100°.

1. 0,1887 Grm. dieser Substanz gaben bei 20° und 752 Mm. Druck 20,2 Ccm. N = 12,12 % N.

2. Ferner lieferten 0,4134 Grm., bei 19° und 745 Mm. Druck, 46,4 Ccm. N = 12,67 % N.

3. 0,1508 Grm. gaben 0,2413 Grm. CO_2 = 43,64 % C. (H-Bestimmung verunglückte)

4. 0,2379 Grm. lieferten 0,0644 Grm. H_2O = 3,0 % H und 0,3820 Grm. CO_2 = 43,8 % C.

	Berechnet:	Gefunden:			
		1.	2.	3.	4.
C_{13}	44,70	—	—	43,64	43,8
H_7	2,01	—	—	3,5	3,0
N_3	12,03	12,12	12,67	—	—
O_9	41,26	—	—	—	—
	200,00				

Die wenig befriedigenden Resultate, die für Kohlenstoff gefunden sind, müssen der Neigung des Körpers, sich beim Erhitzen unter Verpuffung zu zersetzen, zugeschrieben werden; es war mir nicht möglich, selbst bei vorsichtigstem Mischen der Substanz mit Kupferoxyd, während der Verbrennung kleine Verpuffungen zu vermeiden. Die Spaltungsprodukte, welche diese Verbindung beim Verseifen liefert, lassen keinen Zweifel übrig, dass sie das dinitrosalicylsaure o-Nitrophenyl ist.

Beim Verseifen des Körpers mit Natronlauge und Ansäuern mit Schwefelsäure trat deutlich der Geruch nach o-Nitrophenol auf, welches auch durch Uebertreiben mit Wasserdampf durch Bestimmung des Schmelzpunktes nachgewiesen wurde.

Die zurückbleibende Säure, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol den Schmelzp. 173° hatte, erwies sich auch nach dem eine Stickstoffbestimmung als Dinitrosalicylsäure.

0,0796 Grm. lieferten bei 10° und 751 Mm. Druck 8,3 Ccm. N = 12,36 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N_2	12,22	12,36

Dinitrosalicylsaures Paranitrophenyl, $C_6H_2(NO_2)_2OHCOOC_6H_4(NO_2)$,

entsteht neben obigem Trinitrosalol nach derselben Methode, nur wird der abgepresste Niederschlag mit einem anderen Lösungsmittel, als dem oben angewandten, behandelt, aus welchem

dieses Trinitrosalol gut krystallisirt erhalten wird. Durch Kochen des Produkts mit nicht zu viel Eisessig wird es ziemlich leicht gelöst; beim Erkalten krystallisiren aus der Flüssigkeit schöne, gelblichweisse Nadeln vom Schmelzp. 176°, während in Lösung obige o-Verbindung bleibt.

0,2619 Grm. lieferten bei 16° und 758 Mm. Druck 27,6 Ccm. N = 12,25 % N.

0,2359 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,0484 Grm. H_2O = 2,28 % H und 0,3836 Grm. CO_2 = 44,35 % C.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{13}	44,7	44,35
H_7	2,01	2,28
N_3	12,03	12,25
O_9	41,26	—

Dieses Trinitrosalol entsteht auch dadurch, dass man in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,525 Acetylsalol einträgt; die Reaction ist hierbei weniger heftig, als bei der Darstellung aus Salol. Nach dem Aufhören derselben giebt man Wasser hinzu, saugt den sich zusammenballenden, wachsartigen Niederschlag ab, und krystallisirt aus Eisessig um; man erhält so Nadeln vom Schmelzp. 176°.

0,1952 Grm. dieser Substanz gaben bei 15° und 750 Mm. Druck 20,6 Ccm. N = 12,19 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N_3	12,03	12,19

Beim Verseifen dieses Trinitrosalols mit Natronlauge und Ansäuern mit Schwefelsäure war o-Nitrophenol nicht zu bemerken, auch nicht durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen nachweisbar. Beim Abkühlen setzte sich ein gelb gefärbtes Salz ab; dieses erwies sich als das Natronsalz der Dinitrosalicylsäure, denn nachdem dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure gekocht war, setzten sich nach dem Erkalten Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 173° hatten, und deren Stickstoffgehalt dem der Dinitrosalicylsäure entsprach.

0,2423 Grm. lieferten bei 20° und 743 Mm. Druck 26,5 Ccm. N = 12,23 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N_2	12,22	12,23.

Die von dem Salz abgegossene, röthlich gefärbte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt; nachdem derselbe dann von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und abgedunstet war, hinterblieb ein Oel, welches nach einiger Zeit fest wurde und aus conc. Salzsäure in schwach gefärbten, langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 114° krystallisirt. Die Stickstoffbestimmung ergab, in Uebereinstimmung mit dem Schmelzpunkt, Zahlen, welche auf p-Nitrophenol hinwiesen.

0,0810 Grm. lieferten bei 13° und 743 Mm. Druck 7,6 Ccm. N = 10,8 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1	10,8.

Trinitroacetylsalol, dinitroacetylsalicylsaures p-Nitrophenyl, $C_6H_2(NO_2)_2OCOCH_3COOC_6H_4(NO_2)$, entsteht dadurch, dass man gut getrocknetes Trinitrosalol vom Schmelzp. 176° mit Essigsäureanhydrid längere Zeit kocht, dann die dunkel gefärbte Flüssigkeit sich abkühlen lässt, und mit einem Gemisch von Aether und Petroläther behandelt. Hierbei setzt sich ein Niederschlag ab, welcher umkrystallisirt den Schmelzp. 156° ergiebt.

0,1464 Grm. gaben 0,0373 Grm. H_2O = 2,8 % H und 0,2454 Grm. CO_2 = 45,71 % C.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	46,03	45,71
H_9	2,30	2,8.

Die eingedampfte Mutterlauge, welche bei der Darstellung dieser Trinitrosalole zurücklieb, lieferte krystallinische Blättchen, welche gelblich gefärbt und, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzp. 122° hatten; sie erwiesen sich als Pikrinsäure.

0,2245 Grm. lieferten bei 8° und 750 Mm. Druck 34,1 Ccm. N = 18,2 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,3	18,2.

Alle meine Versuche, von der Salicylsäure direct, oder durch passendes Nitriren der Salole zur Trinitrosalicylsäure

zu gelangen, waren bis jetzt vergeblich; es sei nur ein derartiger Versuch hier angeführt. Wenn man in erhitzte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 direct Salicylsäure einträgt, und dann nach dem Erkalten mit Aether ausschüttelt und diesen verdunstet, so resultiren Krystalle vom Schmelzp. 95°. Die Stickstoffbestimmung derselben deutet auf eine isomere Dinitrosalicylsäure hin; diese erleidet jedoch durch Umkrystallisiren mit heissem Wasser eine Umsetzung; man erhält die bekannte Dinitrosalicylsäure vom Schmelzp. 173°.

Analyse der bei 95° schmelzenden Säure:

0,1300 Grm. lieferten bei 21° und 755 Mm. Druck 14,7 Ccm. N = 12,7 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N_2	12,22	12,7.

Beim Ueberblick der Ergebnisse obiger Versuche über die Nitrirung des Salols stellt sich die Thatsache als bemerkenswerth heraus, dass der Eingriff der Salpetersäure sich zunächst auf Wasserstoffatome des Oxybenzoyls beschränkt; es entstehen die Phenyläther der (a)m-Nitro- und der Dinitrosalicylsäure.

Sind aber zwei Wasserstoffatome des Oxybenzoyls ersetzt, dann wird ein drittes aus dem Phenyl genommen, und zwar das o- und p-Wasserstoffatom, so dass der o- und p-Nitrophenyläther der Dinitrosalicylsäure entstehen.

Durch weiter gehende Wirkung werden diese Trinitrosalole gespalten, und als zu fassendes Endprodukt erscheint Pikrinsäure.

Leipzig, Februar 1891.

Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren.

Zweite Mittheilung;

von

Arthur Michael und **Paul C. Freer.**

Das mir soeben zukommende Heft der Berichte (17, 307) enthält eine Mittheilung von K. Auwers, welche eine Fortsetzung der Versuche von dem einen von uns[1]) über die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren ist und uns zur Veröffentlichung unserer Versuche über die Einwirkung von Zimmtsäureäther auf Natriumacetessigäther veranlasst. Es wurde früher nachgewiesen, dass diese Reaction einen abnormen Verlauf hat, indem aus dem zuerst entstehenden Additionsprodukt sogleich Natriumäthylat sich abspaltet, und obwohl wir nun eine grosse Anzahl von Versuchen über dieses Condensationsprodukt angestellt haben, ist es uns bis jetzt nicht gelungen, seine Constitution mit Sicherheit zu ermitteln.

Die von dem einen von uns schon beschriebene Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ ist nicht das erste Produkt der Reaction. Dieses entsteht, wenn man Natriumacetessigäther und Zimmtsäureäther in äquivalenten Verhältnissen in alkoholischer Lösung etwa zwölf Stunden bei 10° sich überlässt, wobei grosse, durchsichtige Krystalle sich abscheiden, die man aus wenig warmem Alkohol umkrystallisiren kann. Dieser Körper besteht aus einem Additionsprodukt von der Zusammensetzung $C_6H_5-CH-CH-COOC_2H_5 . 2\,CH_3-CONa-CH-COOC_2H_5$, und wird beim Stehen mit Wasser quantitativ in Zimmtsäure- und Acetessigäther zersetzt. Bei diesem Versuch kommt demnach nur die Hälfte des angewandten Zimmtsäureäthers zur Wirkung, und in der That kann man aus der Mutterlauge von dem Additionsprodukt geradezu die Hälfte des genommenen Zimmtsäureäthers wieder gewinnen.

[1]) A. Michael, dies. Journ. [2] 35, 349.

Wird das natriumhaltige Additionsprodukt mit Alkohol erhitzt, so geht es leicht in das Condensationsprodukt $C_{15}H_{16}O_4$ über, und zwar bilden sich 205 Grm. von dem Körper aus 242 Grm. Zimmtsäureäther. Er schmilzt bei 144°—145°[1]) und eine neue Analyse gab Zahlen, die sehr genau mit denen von der früher angegebenen Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_4$ verlangten übereinstimmten.

Versetzt man diese Lösung von $C_{15}H_{16}O_4$ in wässrigem Natriumcarbonat mit einer Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und essigsaurem Natrium, so bildet sich das Hydrazon als amorpher, weisser Körper, welcher bei 74°—75° schmilzt, und dem die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_3{=}N{-}NHC_6H_5$ zukommt.

Durch Verseifung von $C_{15}H_{16}O_4$ mit alkoholischem Kali entsteht das Kaliumsalz einer Säure, welche aus der wässrigen Lösung durch Mineralsäuren gefällt wird und bei 95° unter Abgabe von Kohlendioxyd schmilzt, um sogleich bei dieser Temperatur zu erstarren und nun erst bei 175° wieder zu schmelzen. Die höher schmelzende Substanz hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2$ und bildet lange, glänzende Nadeln, die bei 184°—185° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich, in Ligroïn unlöslich sind; sie löst sich ferner in wässrigem Natriumcarbonat unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Die Entstehung dieser Körper wird durch die folgenden Gleichungen dargestellt:

$$C_{12}H_{11}O_2COOC_2H_5 + H_2O = C_{12}H_{11}O_2COOH + C_2H_5OH$$
$$C_{12}H_{11}O_2COOH = C_{12}H_{12}O_2 + CO_2.$$

Um zu ermitteln, ob die Verbindung $C_{12}H_{12}O_2$ ein Carbonyl enthält, wurde sie in alkoholischer Lösung mit dem Phenylhydrazingemisch versetzt, wobei sogleich ein dunkles Oel sich abschied; und weder dieses, noch das feste Hydrazon, welches man erhielt, wenn eine Natriumcarbonatlösung von $C_{12}H_{12}O_2$ auf ähnliche Weise behandelt wurde, konnten in reinem Zustand erhalten werden. Ein besseres Resultat erhielten wir bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf $C_{12}H_{12}O_2$. Versetzt man eine neutrale Lösung des Körpers in Ammoniak mit einer wässrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat, so entsteht ein

[1]) Der Schmelzpunkt wurde früher als 140,5° angegeben.

weisser, amorpher Niederschlag, welcher in heissem Wasser sich auflöst und beim Erkalten der Lösung als ein weisses Pulver sich absetzt. Dieses Oxim schmilzt bei 129°—131° unter Zersetzung, und entsteht durch Condensation von zwei Molekülen $C_{12}H_{12}O_2$ mit einem Molekül Hydroxylamin:

$$2C_{12}H_{12}O_2 + NH_2OH = C_{24}H_{22}O_3N(OH) + H_2O.$$

Ein zweites Oxim erhält man durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin in wässriger Lösung auf eine alkoholische Lösung von $C_{12}H_{12}O_2$; es ist ebenfalls eine weisse, amorphe Substanz, die bei 172° schmilzt und in Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn unlöslich ist. Die Analysen dieses Oxims lieferten Zahlen, die der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}ON(OH)$ annähernd entsprachen, und dies berechtigt wohl zu dem Schluss, dass der Körper $C_{12}H_{12}O_2$ ein Carbonyl enthält.

Erhitzt man äquivalente Mengen von Anilin und $C_{12}H_{12}O_2$ in alkoholischer Lösung, so scheiden sich bald gelbe Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist leicht rein erhalten werden können. Der reine Körper bildet weisse Octaëder, die bei 237°—238° schmelzen und in wässrigem Natriumcarbonat und Natriumhydrat unlöslich sind. Die Analysen dieses Condensationsproduktes zeigten, dass auch in diesem Fall das Verhältniss von zwei Molekülen $C_{12}H_{12}O_2$ zu einem Molekül des einwirkenden Reagens zur Wirkung kam, da die bei den Verbrennungen erhaltenen Zahlen sehr gut mit der Zusammensetzung $C_{24}H_{22}O_2{=}NC_6H_5$ übereinstimmten:

$$2C_{12}H_{12}O_2 + C_6H_5NH_2 = C_{24}H_{22}O_2{=}NC_6H_5 + 2H_2O.$$

Es ist uns nicht gelungen, durch Behandlung von $C_{12}H_{12}O_2$ mit Alkohol und Salzsäure einen Säureäther desselben zu gewinnen. Die Verbindung $C_{12}H_{12}O_2$ besitzt die empirische Zusammensetzung des Cinnamylacetons, und da die Bildung dieses Ketons bei den beschriebenen Reactionen wohl möglich war, haben wir es aus dem von Fischer und Kuzel[1]) dargestellten Cinnamylacetessigäther bereitet. Zu diesem Zweck wurde der Aether mehrere Stunden mit Wasser gekocht und die Lösung alsdann mit Aether extrahirt. Man gewinnt ein halbflüssiges Produkt, welches nach der Reinigung Krystall-

[1]) Ber. 1883, 166.

blätter bildet, die bei 84° schmelzen, und durch eine Analyse als das erwünschte Keton sich erwies. Der Körper ist unlöslich in wässrigem Kalihydrat und hat ganz andere Eigenschaften als unsere isomere Substanz.

Die Bildung von $C_{12}H_{12}O_2$ aus $C_{15}H_{16}O_4$ durch Alkalien repräsentirt nicht das letzte Stadium der Einwirkung, da, wenn man $C_{12}H_{12}O_2$ längere Zeit mit wässrigen Alkalien erhitzt, eine weitere Zersetzung eintritt. Man erhält gefärbte Krystalle, die durch Krystallisation aus Ligroïn gereinigt werden können und die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_3$ besitzen. Diese Verbindung ist daher aus $C_{12}H_{12}O_2$ durch Aufnahme von Wasser entstanden:

$$C_{12}H_{12}O_2 + H_2 = C_{12}H_{14}O_3.$$

Sie bildet aus Ligroïn krystallisirt concentrische Gruppen von Nadeln, aus Wasser und Schwefelkohlenstoff grosse, harte Prismen, die bei 83° — 84° schmelzen. Sie verhält sich wie eine Säure, indem sie in wässrigem Natriumcarbonat unter Kohlendioxydentwicklung sich auflöst. Mit verdünntem Kaliumpermanganat wird die wässrige Lösung nicht sogleich entfärbt, sie giebt demnach nicht die Reaction einer ungesättigten Säure. Mit Jod in alkalischer Lösung entsteht Jodoform. Versetzt man eine neutrale Lösung der Verbindung in Ammoniak mit Silbernitratlösung, so fällt sogleich das Silberderivat als weisser Niederschlag von der Zusammensetzung

$$C_{12}H_{13}O_3Ag, {}^1/_2H_2O.$$

Der Körper $C_{12}H_{14}O_3$ enthält ebenfalls ein Carbonyl, da er mit Hydroxylamin ein Oxim liefert. Man erhält es als eine amorphe Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_{12}H_{14}O_2N(OH).$$

Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn und Benzol, und schmilzt unter Zersetzung bei 93°—94°.

Von verdünnter Kaliumpermanganatlösung wird $C_{12}H_{14}O_3$ leicht oxydirt, es gelang uns aber nur die Benzoësäure und das Silbersalz einer mit Wasserdampf flüchtigen Säure mit einem Silbergehalt von 58,8 % bei dieser Oxydation zu gewinnen. Dieselbe Substanz wird ebenfalls von Phosphorpentachlorid leicht angegriffen unter Entstehung von Zimmtsäure.

Behandelt man $C_{12}H_{14}O_3$ in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so tritt Reduction ein unter Bildung eines dick-

flüssigen Oels, welches bei 271°—273° unter 17 mm Druck unzersetzt destillirt. Dieses Oel ist fast unlöslich in wässriger Natriumcarbonatlösung, aber in der Hitze geht es in Lösung und wird erst durch Zusatz einer Mineralsäure daraus gefällt. Das einmal gelöste und gefällte Produkt zeigt nun das gleiche Verhalten gegen Natriumcarbonatlösung, eine Eigenschaft, welche die Verbindung als ein Lacton charakterisirt. Das Lacton hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_2$:

$$C_{12}H_{14}O_3 + H_2 = C_{12}H_{14}O_2 + H_2O.$$

Die Bildung dieses Lactons beweist ferner, dass $C_{12}H_{14}O_3$ eine einbasische Carbonylsäure ist, eine Ansicht, die mit den sonstigen Eigenschaften derselben übereinstimmt.

Im Anfang dieser Untersuchung schien es von Interesse, die Synthese einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_3$ aus β-Bromphenylhydrozimmtsäureäther und Natriumacetessigäther zu versuchen, aber alle darauf hinzielende Versuche sind erfolglos geblieben, obwohl wir unter verschiedenen Bedingungen, sogar in ätherischer Lösung den Versuch angestellt haben. Der Natriumacetessigäther wirkte stets wie ein Alkali, unter Bildung von Zimmt- und Acetessigäthern und Bromnatrium.

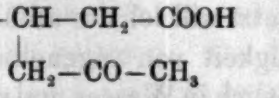
Wie oben erwähnt, bleibt trotz dieser Untersuchung die Constitution von den Additions- und zuerst entstehenden Condensationsprodukten der Einwirkung von Natriumacetessigäther auf Zimmtsäureäther noch unaufgeklärt. Die früher vermuthete Constitution, wonach $C_{16}H_{16}O_4$ von Tetramethylen sich ableiten solle, musste, abgesehen von dem Bedenken gegen die Existenz der Tetramethylengruppe, nach unseren gelegentlichen Versuchen aufgegeben werden.[1]) Es lässt sich nicht verkennen, dass die Bildung des Additionsproduktes von der Zusammensetzung

$C_6H_5—CH—CH—COOC_2H_5$ $2CH_3—CONa—CH—COOC_2H_5$

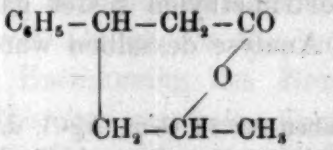
auf einen weit complicirteren Vorgang beim Natriumacetessigäther als beim Natriummalonsäureäther in ihrem Verhalten gegen Zimmtsäure hindeutet; und die Bildung von zwei Oximen aus $C_{12}H_{12}O_2$ macht es wahrscheinlich, dass die Formel dieses Körpers zu verdoppeln ist. Es scheint dies auch aus dem

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 499.

Verhalten dieses Körpers gegen Anilin, wobei die Verbindung $C_{24}H_{22}O_2NC_6H_5$ entsteht, hervorzugehen. Die Entstehung des Anilinderivats erinnert an das Verhalten des δ-Diketones gegen organische Basen. Allein unser Produkt wird leicht durch Salzsäure in $C_{12}H_{12}O_2$ und Anilin zersetzt, während, wenn es ein Pyrrolderivat wäre, man eine grössere Beständigkeit gegen Säuren erwarten müsste. Während die Constitutionen von $C_{15}H_{16}O_4$ und $C_{12}H_{12}O_2$ noch unaufgeklärt sind, berechtigten unsere Versuche über das weitere Zersetzungsprodukt $C_{12}H_{14}O_3$ zu der Annahme, dass es eine einbasische Carbonylsäure und zwar von der Constitution



ist, welche durch Reduction in δ-Lakton



übergeht.

Es ist jedenfalls der auffallende Unterschied in dem Verhalten von Natriumacetessig- und von Natriummalonsäureäthern gegen Zimmtsäureäther nicht ohne Interesse.[1])

[1]) Seit längerer Zeit an der Fortsetzung meiner Arbeiten verhindert, habe ich erst vor kurzer Zeit meine Versuche über die Addition von Natriumderivaten zu ungesättigten Aethern wieder aufnehmen können. Mit Dr. O. Schulthess habe ich Versuche schon angestellt über das Verhalten von Akryl- und Fumarsäureäthern gegen Natriumacetessigäther. Die erste Reaction war von besonderem Interesse, da Wislicenus die Synthese des Acetglutarsäureäthers aus β-Brompropionsäureäther und Natriumacetessigäther glückte, und es könnte vielleicht aus dieser Reaction Aufschluss über die Wirkungsweise des Natriumacetessigäthers gewonnen werden. Wir finden, dass auch in diesem Fall die Addition sehr leicht stattfindet, aber das Additionsprodukt ist keineswegs identisch mit dem Wislicenus'schen Körper. Um zu zeigen, dass die Natriummalonsäureätheraddition besonders geeignet ist zur Synthese von mehrbasischen Fettsäuren, haben wir das Verhalten derselben gegen Allylmalon-, Akryl-, Fumar-, Citra- und Itakonsäureäther untersucht. Mit Fumarsäureäther erhielten wir den bei 202°—203° (16 Mm. Druck) unzersetzt siedenden Aether, welcher bei der Verseifung mit concentrirter Kalilauge Tricarballylsäure liefert. Wir möchten uns das Studium des Verhaltens von Natriumacetessigäther gegen ungesättigte Säureäther, sowie von Natriummalonsäureäther gegen den oben erwähnten Aether auf einige Zeit vorbehalten.

A. M.

Ueber die Reactionsfähigkeit des Monochlortrimethylens und einiger verwandten Verbindungen;

von

G. Gustavson.

Nach mehrmaliger Fractionirung habe ich aus den niedrig siedenden Produkten der Einwirkung von Chlor auf Trimethylen Monochlortrimethylen, $\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ \diagdown\!\diagup \\ CHCl \end{matrix}$, isolirt. Die vollständige Beschreibung dieser Verbindung werde ich in einer der folgenden Abhandlungen geben; jetzt will ich nur anführen, dass Monochlortrimethylen eine Flüssigkeit von angenehmem, süsslichem Geruch darstellt, welche unlöslich in Wasser und specifisch leichter als dasselbe ist. Monochlortrimethylen siedet ganz constant bei 43° (744 mm). Bei der Analyse desselben wurden folgende Daten gefunden:

1. 0,123 Grm. gaben 0,2288 Grm. AgCl, d. h. 46,02 % Cl.
2. 0,1363 Grm. gaben 0,2541 Grm. AgCl, d. h. 46,12 % Cl.

Die berechnete Menge ist 46,40 % Cl.

Im Folgenden werde ich einige quantitative Bestimmungen anführen, welche zum Zweck der Untersuchung der Reactionsfähigkeit des Monochlortrimethylens ausgeführt worden sind.

Vor allem habe ich das Verhalten des Monochlortrimethylens zu Brom studirt. Nachdem die Vorversuche gezeigt hatten, dass unter dem Einflusse des Tageslichtes Monochlortrimethylen etwas leichter mit Brom sich verbindet, als Dichlortrimethylen, $C_3H_5ClBr_2$ bildend, habe ich vergleichende Versuche über die Einwirkung des Broms auf diese beiden Verbindungen in Abwesenheit des Lichtes angestellt. Um die Möglichkeit zu haben, von Zeit zu Zeit den Gang der Reaction zu untersuchen, habe ich die Methode angewandt, welche von mir in meinem „Versuch eines Studiums der Reactionen in Abwesenheit des Wassers“ beschrieben ist.[1]) Nach dieser Methode wird das zuvor nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte homogene Gemisch der Verbindungen, deren Einwirkung aufeinander studirt werden soll, in einer Reihe kleiner zuge-

[1]) Essai sur les réactions de double decomposition par la voie sèche. 1874. Ann. Chim. [5] 2.

schmolzene Röhren vertheilt, welche den bestimmten gleichen Bedingungen der Temperatur u. s. w. unterworfen werden. Indem man von Zeit zu Zeit den Inhalt einer dieser Röhren auf die entstehenden Veränderungen der reagirenden Körper untersucht, bildet man sich eine Vorstellung über den Gang des Processes. Im betreffenden Falle waren die Gemische von Monochlortrimethylen, bezw. Dichlortrimethylen mit Brom nach den Verhältnissen

$$C_3H_5Cl + Br_2 \text{ und } C_3H_4Cl_2 + Br_2$$

zusammengesetzt und in kleinen Röhren vermittelst des Verfahrens, welches von mir in der oben citirten Abhandlung beschrieben ist, vertheilt. Die Röhren wurden im Dunkeln bei der Temperatur 16°—18° gelassen. Da die Mengen der Gemische in den Röhrchen nach Gewicht bestimmt waren, so genügte es, von Zeit zu Zeit eine Bestimmung des freien Broms vorzunehmen, um vom Gange der Reaction eine Vorstellung zu gewinnen. Die Bestimmung des Broms führte ich wie folgt aus. Jedes Röhrchen wurde in einem Glase mit aufgeschliffenem Stöpsel in Gegenwart von Jodkaliumlösung durch Schütteln zerbrochen und das Jod nach bekanntem Verfahren mit unterschwefligsaurem Natron titrirt. Ich will noch hinzufügen, dass das Brom, welches ich zu diesen Versuchen angewandt habe, durch wiederholtes Waschen mit Wasser, Trocknen mit Schwefelsäure und Destillation gereinigt war. Die Analyse desselben ergab die Zahl 99,95 % Br. Die Einzelheiten des Verfahrens sind im Folgenden dargelegt.

1. Zur Bereitung der Combination $C_3H_5Cl + Br_2$ wurden 1,64 Grm. Brom und 0,7895 Grm. Monochlortrimethylen angewandt. Die bereitete Mischung enthielt also 67,5 % Brom und 32,5 % Monochlortrimethylen. Die Theorie fordert 67,65 % und 32,35 %.

2. Zur Bereitung der Combination $C_3H_4Cl_2 + Br_2$ wurden 4,011 Grm. Brom und 2,796 Grm. Dichlortrimethylen angewandt. Die bereitete Mischung enthielt also 58,92 % Brom und 41,08 % Dichlortrimethylen. Die Theorie fordert 59,03 % und 40,97 %.

Zum Zweck der Controle wurde der Inhalt von zwei Röhren mit zwei verschiedenen Combinationen unmittelbar nach der Vertheilung und dem Wägen der Mischungen analysirt. Es

ergab sich, dass die Röhre mit der Combination $C_3H_4Cl_2 + Br_2$ 58,94 % enthielt, welche Zahl sehr wenig von 58,92 % abweicht. Die Röhre aber mit der Combination $C_3H_5Cl + Br_2$ ergab bei der Analyse 66,25 % Br, was etwas mehr mit der bei der Bereitung der Mischung gefundenen Zahl 67,5 % differirt. Es ist anzunehmen, dass die Ursache davon aller Wahrscheinlichkeit in der relativen Leichtigkeit liegt, mit welcher Monochlortrimethylen sich mit Brom verbindet, was auch weiter aus folgenden Zahlen ersichtlich ist.

1.	Combination $C_3H_5Cl + Br_2$. Theorie	67,65 % Br
	Die bereitete Mischung enthielt	67,5 „ „
	Die Analyse der Mischung unmittelbar nach der Vertheilung derselben in die Röhren ergab	66,25 „ „
	Nachgebliebenes Brom nach drei Tagen	62,9 „ „
	„ „ „ sechs Tagen	59,38 „ „
	„ „ „ neun Tagen	55,61 „ „
	„ „ „ zwölf Tagen	53,36 „ „
	„ „ „ einundzwanzig Tagen . .	48,28 „ „
	„ „ „ zweiundachtzig Tagen . .	31,63 „ „
2.	Combination $C_3H_4Cl_2 + Br_2$. Theorie	59,03 % Br
	Die bereitete Mischung enthielt	58,92 „ „
	Die Analyse der Mischung unmittelbar nach der Vertheilung derselben in die Röhren ergab	58,94 „ „
	Nachgebliebenes Brom nach drei Tagen	58,32 „ „
	„ „ „ sechs Tagen	57,66 „ „
	„ „ „ neun Tagen	57,41 „ „
	„ „ „ zwölf Tagen	57,27 „ „
	„ „ „ zwanzig Tagen	56,72 „ „
	„ „ „ vierundachtzig Tagen . .	51,32 „ „

Die angeführten Zahlen zeigen, dass, obgleich die Vereinigung des Broms mit Mono- und Dichlortrimethylen bei 16°—18° im Dunkeln überhaupt sich sehr langsam vollzieht und Monochlortrimethylen in dieser Hinsicht vom Allylchlorid und anderen Isomeren von der Formel C_3H_5Cl sich ganz bedeutend unterscheidet, nichts destoweniger sich Monochlortrimethylen mit Brom merklich leichter verbindet als Dichlortrimethylen. Es wirft sich aber die Frage auf, welchen Grad bei so langer Berührung des Broms mit Mono- und Dichlortrimethylen die substituirende Wirkung des Ersteren annimmt, da aus meinen früheren Versuchen über die Verbindung des Broms mit Dichlortrimethylen unter dem Einflusse

des directen Sonnenlichtes — eine Verbindung, welche sich in verhältnissmässig kurzer Zeit vollzieht — ersichtlich ist, dass sich immer HBr, obgleich in sehr untergeordneter Menge, bildet. Um eine Antwort auf diese Frage zu erlangen, wurde der Inhalt der die eine oder die andere Combination enthaltenden Röhren auf HBr untersucht, indem die Röhren in Gegenwart von Wasser in Gläsern mit Glasstöpseln zerschmettert wurden und nach der Entfernung des überschüssigen Broms und der Chloride die Flüssigkeit gekocht und darin HBr durch Titration bestimmt wurde. Die Ergebnisse waren folgende: in dem Rohre mit 0,3335 Grm. der Mischung $C_3H_5Cl + Br_2$ wurden nach der Reaction, welche 28 Tage dauerte, 0,00082 Grm. HBr gefunden. Wenn man diese Menge in Procenten des gesammten in Reaction getretenen Broms ausdrückt, so bekommt man annähernd 1,2 %. Die Menge des HBr aber, welche sich bei der Einwirkung von Brom auf Dichlortrimethylen im Dunkeln bildet, ist viel grösser. Zwei Bestimmungen von HBr in der Combination $C_3H_4Cl_2 + Br_2$ ergaben nach 33tägiger Einwirkung, dass ungefähr 12 % der gesammten Quantität von Brom, welche in die Reaction eingetreten war, als HBr erschien.[1])

[1]) Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich als Hauptresultat, dass die Geschwindigkeit der Reaction von Brom auf Monochlortrimethylen viel grössser ist, als auf Dichlortrimethylen. Es war interessant, auch Trimethylen in den Kreis solcher Untersuchungen zu ziehen und die Geschwindigkeit der Reaction von Brom auf dasselbe zu bestimmen. Einige Versuche in dieser Richtung wurden von Demjanoff und mir angestellt, und zwar wiederum im Dunkeln und bei der Temperatur von 16°—18°. Das zu diesen Versuchen angewandte Trimethylen war feucht, die relativen Mengen aber, in welchen wir Trimethylen mit Brom zusammenbrachten, waren immer $C_3H_6 : Br_2$. Nach 24 Stunden (im Dunkeln, bei 16°—18°) war ungefähr ein Drittel Brom (zwei Versuche: 32,6 % und 32,3 %), nach 48 Stunden waren 39,1 % Brom und nach 72 Stunden 43,9 % Brom (zwei Versuche) verschwunden. Aus diesen Versuchen, welche wir fortzusetzen beabsichtigen, ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeit der Reaction von Brom auf Trimethylen viel grösser ist, als dieselbe auf dessen gechlorte Produkte. Freilich wäre es sehr wünschenswerth, die Constanten der Geschwindigkeit aller besprochenen Combinationen zu bestimmen, aber die in dieser Richtung angestellten Vorversuche haben gezeigt, dass, obgleich für das Trimethylen und dessen gechlorte Produkte einige gemeinsame Lösungsmittel existiren, wie z. B. CCl_4, CS_2 und andere, jedoch die Wirkung des Broms auf Trime-

Die andere Richtung, in welcher ich die Reactionsfähigkeit von Monochlortrimethylen studirt habe, war die Zersetzung desselben durch alkoholische Kalilösung; zum Zweck der Vergleichung bemühte ich mich, diese Versuche ganz unter denselben Bedingungen auszuführen, wie sie Wislicenus für ähnliche Versuche mit den Chlorpropylenen angiebt.[1]) Ich war aber ausser stande, das gewünschte Ziel vollständig zu erreichen, weil Wislicenus die Concentration der von ihm benutzten alkoholischen Kalilösungen, ferner die Beziehungen zwischen den Gewichtsmengen der gechlorten Propylene und der alhoholischen Kalilösung, die Dauer und den Grad des Erhitzens zwar anführt, jedoch nicht angiebt, ob die alkoholische Lösung nur C_2H_6O und KHO enthielt, oder darin auch etwas Wasser (vom Kalihydrat oder vom nicht ganz entwässerten Alkohol herrührend) vorhanden war. Die betreffende Schwierigkeit erwies sich aber für den Fall nicht von grossem Belang, weil die angestellten Versuche ergaben, dass die Resultate bei Einhaltung aller anderen Bedingungen nicht wesentlich von einander differiren, wenn Monochlortrimethylen mit einer Lösung von Kalium in absolutem Alkohol, oder mit derselben Lösung, aber unter Hinzufügen von etwas Wasser erwärmt wird.

Wislicenus hat die Reactionsfähigkeit der zwei geometrisch isomeren Chlorpropylene bestimmt. Dem Chlorpropylen, welches am schwierigsten von alkoholischer Kalilösung zersetzt wird, schreibt er die Formel $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ \| \\ H.C.Cl \end{matrix}$ zu. Dieses Chlorpropylen, in den Quantität von 0,9593 Grm. mit 10,5 Ccm. alkoholischer Kalilösung, welche 1,0533 Grm. KHO enthielt, während 7 Stunden auf 100° erhitzt, gab 0,3029 Grm. AgCl,

---

thylen in diesen Lösungsmitteln (CCl_4, CS_2) sich mit sehr bemerkbarer Entwicklung von HBr vollzieht. Jedenfalls aber kann in dieser Hinsicht das Studium von Trimethylen und dessen gechlorter Produkte sehr bemerkenswerthe Resultate liefern. Wir sind zur Zeit mit diesen Untersuchungen beschäftigt. Es wäre auch interessant, zum Zweck der Vergleichung die gechlorten Produkte der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe ($C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3, C_2Cl_4) in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen, von deren Reactionsfähigkeit gegen Brom u. s. w. wir so gut wie gar nichts wissen.

[1]) Ann. Chem. 248, 308.

d. h. 16,83 % des genommenen Chlorpropylens waren in die Reaction eingetreten. Das Isomere erwies sich gegen dasselbe Reagens weit weniger widerstandsfähig.

Meine Versuche ergaben folgende Resultate:

1. 0,2985 Grm. Monochlortrimethylen mit 3,25 Ccm. Alkohol, in welchem eine 0,327 Grm. KHO entsprechende Menge von Kalium gelöst war[1]), während 7 Stunden bei 100° erhitzt, gaben 0,0345 Grm. AgCl, d. h. 6,16 % des genommenen Monochlortrimethylen, waren in die Reaction eingetreten.

2. 0,267 Grm. Monochlortrimethylen mit 2,3 Ccm. Alkohol, in welchem eine 0,293 Grm. KHO entsprechende Menge von Kalium gelöst und dann mit 0,6 Ccm. Wasser verdünnt war, während 7 Stunden bei 100° erhitzt, gaben 0,0285 Grm. AgCl, d. h. 5,69 % des genommenen Monochlortrimethylens waren in die Reaction eingetreten.

3. 0,4035 Grm. Allylchlorid mit 3,87 Ccm. Alkohol, in welchem eine 0,445 Grm. KHO entsprechende Menge von Kalium gelöst und dann mit 0,57 Ccm. Wasser verdünnt war, während 7 Stunden bei 100° erhitzt, gaben 0,752 Grm. AgCl, d. h. 99,35 % des genommenen Allylchlorids waren in die Reaction eingetreten.

Diese Versuche zeigen, dass unter allen bis jetzt in gegebener Richtung untersuchten Isomeren von der Formel C_3H_5Cl das Monochlortrimethylen sich als die gegen alkoholische Kalilösung beständigste Verbindung erwies. Der Unterschied zwischen dem Monochlortrimethylen und den Monochlorpropylenen, welche Wislicenus untersucht hat, zeigt sich in dem Umstand, dass aus ersterem bei der Zersetzung mit alkoholischer Kalilösung sich kein Gas bildet. Nun könnte man hier die Bildung des Allylens von geschlossener Structur, $\begin{matrix}CH\\\|\\CH\end{matrix}\!\!>\!CH_2$, erwarten. Dieses Gas sollte ganz besondere chemische Eigenschaften offenbaren, welche entweder einem oder dem anderen der folgenden extremen Fälle entsprechen würde. Im ersten Falle, wenn man annimmt, dass die doppelte Bindung in dem Gase ganz ähnlich der doppelten Bindung des Aethylens wird, muss man zugeben, dass die einfachen Bindungen in viel

[1]) Die betreffende Lösung habe ich auf folgende Art bereitet. Kalium wurde in absolutem Alkohol gelöst, und in einem aliquoten Volum der Lösung, welche mit Wasser verdünnt war, die Menge von KHO durch Titration bestimmt. Der Rest vom Kaliumäthylat wurde mit einer solchen Quantität von Alkohol verdünnt, um eine Lösung von der gewünschten Concentration zu erzielen.

grösserer Spannung darin sich finden werden, als ein Trimethylen und folglich etwas neues im Gang der Additionsprocesse hier zu erwarten ist. Im anderen Falle, wenn man annehmen wollte, dass die einfachen Bindungen im neuen Allylen mit denen im Trimethylen identisch sind, würde die doppelte Bindung im ersteren noch in viel grösserer Spannung sich befinden als im Aethylen. Obgleich die ersten Versuche zur Darstellung des besprochenen Allylens misslungen sind, habe ich die Hoffnung nicht aufgegeben, dieses Gas zu erhalten und neue Versuche darüber sind jetzt im Gange.

Einige Versuche, welche die Bestimmung der Reactionsfähigkeit des Monochlortrimethylens gegen Wasser bezweckten, haben gezeigt, dass diese Verbindung etwas leichter vom Wasser zersetzt wird als Dichlortrimethylen. Zur Zeit bin ich mit der Auffindung der Bedingungen beschäftigt, unter welchen die Verbindung $\begin{matrix} CH_2-CH.HO \\ \diagdown\!\diagup \\ CH_2 \end{matrix}$ isolirt werden kann.

St. Petersburg, den 6. März.

Ueber eine neue quantitative Trennung von Mangan und Zink;

von

Paul Jannasch und J. F. Mac Gregory.

Die im Nachfolgenden beschriebene neue Trennungsmethode von Mangan und Zink beruht auf der leichten und vollständigen Ueberführung des ersteren in unlösliches Manganhyperoxydhydrat durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Flüssigkeit, während dadurch die Zinkverbindungen keinerlei Veränderungen erfahren. Carnot[1]) war der erste, welcher die Mangansalze allein durch obiges Reagens fällte und so den Mangangehalt derselben quantitativ bestimmte.

Da der eine von uns schon vor mehr als zwei Jahren zahlreiche Vorversuche hinsichtlich der oxydirenden Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds angestellt und dasselbe erst kürzlich

[1]) Fresenius: Z. anal. Ch. (1890) 29, 337.

bei seiner neuen Methode der Bestimmung des Schwefels in anorganischen Sulfiden[1]) wiederum als ein ausgezeichnet wirksames Oxydationsmittel kennen gelernt hatte, so glaubte derselbe nicht länger zögern zu dürfen, eine Reihe von quantitativen Trennungen unter Zuhilfenahme des Wasserstoffsuperoxyds in Angriff zunehmen, als deren erste die gemeinschaftlich mit Hrn. Prof. Mac Gregory aus Hamilton ausgeführte Trennung von Zink und Mangan hier bereits mitgetheilt werden kann.

Bei unseren ersten Versuchen gingen wir von mit verdünnter Salzsäure (5—10 Ccm.) angesäuerten Lösungen der gemischten Sulfate aus, worauf wir einen mässigen Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak hinzufügten und alsdann die Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmten. Hier waren regelmässig beträchtliche Mengen von Zinkoxyd dem Manganniederschlage beigemengt. In einem besonderen Falle, wo die Manganfällung über vier Stunden auf dem Wasserbade bedeckt gestanden hatte, enthielt das abgeschiedene Mangan 0,0822 Grm. ZnO (angewandt wurden 0,5380 Grm. $MnSO_4$, $5H_2O$ und 0,5602 Grm. $ZnSO_4$, $7H_2O$). Dass mit dem Verjagen von überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade Zinkfällungen verbunden waren, lehrten die von dem Manganniederschlage abfiltrirten Lösungen, welche sich bei dem Eindampfen sehr bald durch Ausscheidung weisser Flocken trübten, die indessen späterhin wieder in Lösung gingen.

Als wir darauf unter den gleichen Fällungsbedingungen nachträglich nur ganz kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzten, fielen die erzielten Resultate bedeutend besser aus, so dass der Manganoxydulgehalt im Mittel um 2,5 % zu hoch gefunden wurde; welche Zahl sich noch durch Auswaschen des Manganniederschlages mit verdünntem Ammoniak um 0,5 % erniedrigen liess. Vollständig zufriedenstellende Werthe erhielten wir aber erst, als wir den Salmiak- und den Ammoniakgehalt der mit Wasserstoffsuperoxyd zu fällenden Flüssigkeit um ein Beträchtliches vermehrten und schliesslich genau nach der fol-

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 237 u. **41**, 574, sowie eine demnächst in diesem Journ. erscheinende Fortsetzung darüber.

genden Vorschrift arbeiteten. Darnach wird ein Gemenge von ca. 0,5 Grm. Mangansulfat und 0,5 Grm. Zinkvitriol in einer bequem 600 Ccm. fassenden Berliner Porzellanschale in 75 bis 100 Ccm. Wasser gelöst und diese Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure angesäuert, hierauf eine reichliche Menge einer 15—20 procentigen Salmiaklösung (wenigstens 100 Ccm.) hinzugefügt und schliesslich die Flüssigkeit durch Zusatz von 60 bis 100 Ccm. concentrirtem Ammoniak stark alkalisch gemacht, wobei keine bräunliche Färbung von Manganoxydhydrat erfolgen darf. Die so vorbereitete und mit einer Glasschale bedeckte Lösung wird ohne Verzug mit reinem Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuss (50—60 Ccm.)[1]) versetzt und dadurch alles Mangan sofort vollständig gefällt. Man beachte hierbei gleichzeitig, dass am Ende der Fällung ein plötzliches Aufschäumen und Spritzen der Flüssigkeit durch freiwerdendes Sauerstoffgas eintritt. Die so erhaltene Fällung erhitzt man hierauf 10—15 Minuten auf einem kochenden Wasserbade, bis sich nach dem Umrühren der Niederschlag gut abgesetzt hat, und sammelt nun denselben auf einem geräumigen Filter. Der dem Porzellan anhaftende Manganoxydrest wird vermittelst einer passend zugestutzten Gänsefeder und unter Anwendung von heissem Wasser und etwas Ammoniak aus der Schale entfernt und endlich der Niederschlag selbst mit kochendem, ammoniakhaltigem Wasser, zum Schluss nur mit heissem Wasser ausgewaschen, bis ein auf dem Platinblech verdampfter Tropfen des Filtrates keine Spur von Rückstand mehr hinterlässt. Der Manganniederschlag kann noch feucht im Platin-, oder im Porzellantiegel verascht und vor der Gebläseflamme bis zur Gewichtsconstanz geglüht werden. Eine Wiederholung der Fällung ist vollkommen überflüssig, auch hat man nicht nöthig eine Lösung des Niederschlages in Salzsäure vorzunehmen, um nachher das Mangan in der Form des Carbonats fällen zu können.[2])

Für die Bestimmung des Zinks in dem manganfreien Filtrate hat man die Auswahl zwischen zwei Methoden. Nach der einen fällt man die kochend heisse, ammoniakalische Lösung mit Schwefelammonium und filtrirt das ausgeschiedene Zinksulfid nach stundenlanger Erwärmung auf dem Wasserbade ab. Da das Auswaschen des gefällten Zinksulfids nicht ohne grosse Unannehmlichkeiten, wie Trübedurchlaufen und zu langsames Filtriren, ausführbar ist, so hilft man sich besser damit, dass man nur die in dem Becherglase befindliche Flüssigkeit

[1]) Hydrogenium peroxydatum puriss. von H. Trommsdorff in Erfurt. Dasselbe muss auch frei von Baryumchlorid sein, weil sich sonst der Fällung Baryumsulfat beimischt.

[2]) Ob es gleichgültig ist, MnO_2, oder MnO in Mn_3O_4 durch Glühen überzuführen, oder ob damit kleinere Differenzen wirklich bedingt sind, wollen wir durch einige besondere Versuche klar legen.

durch das Filter giesst und darnach das letztere mit dem unausgewaschenen Niederschlage in das noch geringe Mengen von Zinksulfid enthaltende Becherglas zurückgiebt, um den Niederschlag wieder in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen zu lösen, so dass man jetzt die Fällung des Zinks durch Natriumcarbonat bei Gegenwart einer nur geringen Menge von Ammonsalz zu bewerkstelligen im Stande ist. Man beachte, dass ein so gefälltes Zinkcarbonat durch etwas Kieselsäure verunreinigt sein kann. Ein zweiter Weg für die Zinkbestimmung führt ebenso sicher und dabei ungleich rascher zum Ziele. Zu diesem Zwecke verdampft man die Zinklösung in einer grösseren Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne (ein Umrühren ist am Schluss nicht erforderlich), erhitzt die rückständige Salzmasse ungefähr eine Stunde im Luftbade auf 125°—150° und verjagt dann die Ammonsalze durch stärkeres Erhitzen auf einer Asbestschale über der Gasflamme. Die an den Seitenwänden haftenbleibenden Salzmassen müssen zeitweilig vermittelst eines starken Platindrahtes auf den Boden der Schale herabgestossen werden. Eine Verjagung der Ammonsalze unmittelbar über der Flamme ist aber nicht zulässig, da hierbei Verluste an Zink nicht ausgeschlossen sind. Der nichtflüchtige Rückstand wird nun in heissem Wasser und ein paar Tropfen Salzsäure gelöst, diese Lösung filtrirt und in einer echten Porzellanschale kochend mit Natriumcarbonat gefällt.

Das zu unseren Versuchen verwandte, schön krystallisirte Mangansulfat, $MnSO_4$, $5H_2O$, enthielt nach einigen besonderen Bestimmungen, für sich in ammoniakalischer Flüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt, durchschnittlich 30,35 % MnO.

Der angewandte Zinkvitriol, $ZnSO_4$, $7H_2O$, war chemisch rein, was durch mehrere vollständige Analysen desselben festgestellt worden war.

Resultate der Analysen.

1. 0,5964 Grm. $MnSO_4$, $5H_2O$ und 0,5798 Grm. $ZnSO_4$, $7H_2O$ gaben = 0,1955 Grm. Mn_3O_4 = 0,1818 Grm. MnO = 30,48 % und 0,1630 Grm. ZnO = 28,11 %.

2. 0,6314 Grm. Mangansulfat und 0,6248 Grm. Zinkvitriol gaben = 0,2065 Grm. Mn_3O_4 = 0,1921 Grm. MnO = 30,42 % und 0,1771 Grm. ZnO = 28,34 %.

I. Analyse.

	Gefunden:	Berechnet:
MnO	30,48	30,35 %
ZnO	28,11	28,22 „.

II. Analyse.

	Gefunden:	Berechnet:
MnO	30,42	30,35 %
ZnO	28,34	28,22 „.

Die im Vorhergehenden beschriebene Trennung von Zink und Mangan besitzt mancherlei Vorzüge. Das in kürzester

Zeit gefällte Mangan filtrirt sich so leicht ab und ist so schnell auswaschbar, dass sich nach unserer Methode eine Manganbestimmung neben Zink bequem und genau, ohne Wiederauflösungen u. s. f. in dem Zeitraum von zwei Stunden ausführen lässt. Auch die Wägung des Zinks ist nachträglich mit keinerlei Umständlichkeiten verknüpft. Diese ausgezeichneten Eigenschaften des mit Wasserstoffsuperoxyd gefällten Mangans haben uns bereits zur Vornahme weiterer Trennungen in der mit günstigem Erfolge eingeschlagenen Richtung veranlasst. So sind wir schon jetzt in der Lage anzugeben, dass Mangan und Nickel und wahrscheinlich auch Kobalt in ähnlicher Weise quantitativ trennbar sind, wie Zink und Mangan. Da wir ferner gegenwärtig das Verhalten alkalischer Kaliumcyanürlösungen von Kobalt, Nickel und Mangan gegen Wasserstoffsuperoxyd näher untersuchen, so wollen wir über alle diese möglichen Trennungen von Mangan, Zink, Cobalt und Nickel später im Zusammenhange ausführliche Mittheilungen machen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Zur Kenntniss des dimolekularen Cyanäthyls;

von

P. S. Burns.[1])

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

Nachdem die Constitution der „dimolekularen Nitrile“ durch E. v. Meyer's Untersuchungen[2]) festgestellt war, erschien es wichtig, die Kenntniss von dem chemischen Verhalten dieser Körper mehr, als bisher, zu erweitern. Ich habe das leicht zu gewinnende Di-cyanäthyl[3]), d. i. Imidopropylcyanäthyl: $C_2H_5 . C(NH) . C_2H_4CN$ der Einwirkung von Säurechloriden, resp. von Hydroxylamin unterworfen.

Benzoylchlorid und das Di-cyanäthyl (äquimolekulare Mengen) löst man in absolutem Aether; nach Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Aether verdunstet, der weisse Rückstand mit Wasser behandelt und dann mit Ammoniak neutralisirt. Durch Umkrystallisiren des gefällten Körpers aus

[1]) Diese Mittheilung enthält das Ergebniss von Versuchen, welche im Wesentlichen schon vor 2 Jahren in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, aber in Folge der veränderten Stellung des Verfassers noch nicht abgeschlossen werden konnten. Derselbe hofft die Arbeit bald weiter zu führen. E. v. M.

[2]) Dies. Journ. [2] **38**, 340; **39**, 192.

[3]) Der Kürze wegen sei diese Bezeichnung gebraucht.

Alkohol gewinnt man schöne Nadeln von 198° Schmelzpunkt, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Die Verbindung ist das Benzoylderivat des Dinitrils, und zwar Benzoylimidopropylcyanäthyl: $C_2H_5.C(NCOC_6H_5).C_2H_4CN$. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,9	72,95
H	6,54	6,73
N	13,08	12,85.

Diese Verbindung wird von verdünnten Säuren aufgenommen und aus der Lösung durch Alkalien wieder abgeschieden. Das Produkt der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Dicyanäthyl ist das salzsaure Salz obiger Verbindung, welches auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung derselben in feinen Nadeln rein gewonnen wird.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	13,97	13,71.

Dem Benzoylchlorid analog reagiren Acetyl- und Propionylchlorid, doch sind die dadurch erhaltenen Körper noch nicht näher untersucht.

Von Interesse ist die Einwirkung des Benzoylchlorids auf die Natriumverbindung des Di-cyanäthyls, insofern dabei ein isomeres Benzoylderivat des letzteren entsteht. Behandelt man das, in Petroläther suspendirte Produkt der Wechselwirkung von Natrium und Cyanäthyl, also das Gemisch[1]) von

$$NaCN + C_6H_9NaN_2,$$

mit Benzoylchlorid, so erfolgt unter Erwärmung rasch Umsetzung; das Filtrat von Chlor- und Cyannatrium hinterlässt ein schwach gelbes Oel, welches durch Destilliren nicht zu reinigen ist. Nach seiner Entstehungsweise und dem Stickstoffgehalt kann dasselbe als Imidopropyl-Benzoylcyanäthyl betrachtet werden und bildet sich gemäss folgender Gleichung[2]):

$$C_2H_5C(NH).CNa.(CH_2) + C_6H_5COCl = NaCl + \underset{\dot{C}N}{C_2H_5C(NH).C.(COC_6H_5).CH_2}$$

α-Imidopropylbenzoylcyanäthyl.

Die Stickstoffbestimmung ergab 13,45%, während diese Verbindung 13,1% enthält.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **38**, 338.

[2]) Im Einklang mit der Annahme, dass das Natrium bei diesem Vorgang so reagirt, als ob es mit dem α-Kohlenstoffatom des Cyanäthyls in Verbindung ist, steht die Beobachtung von Hanriot u. Bouveault (Bull. **51**, 548) über die Bildung von Homologen des Cyandiäthylketons aus obiger Natriumverbindung.

Für die obige Auffassung spricht die Wahrnehmung, dass diese Benzoylverbindung durch Behandeln mit Salzsäure, analog dem ursprünglichen Imidopropylcyanäthyl, sofort unter Abscheidung von Chlorammonium zerlegt wird, während die Benzoylimidoverbindung (von 198° Schmelzpunkt s. ob.) unter gleichen Bedingungen keine Zersetzung erfährt, da durch Substitution des Imidwasserstoffs die Beständigkeit gewachsen ist. Die Versuche über das verschiedene Verhalten der obigen Benzoylverbindungen sind noch nicht abgeschlossen.

Phtalsäureanhydrid setzt sich beim Schmelzen mit der gleichmolekularen Menge des Di-cyanäthyls glatt um in Phtalimid und Propionylcyanäthyl (α-Cyandiäthylketon), gemäss folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O + C_2H_5C(NH).CH.(CH_3)CN = C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NH + C_2H_5CO.CH(CH_3)CN.$$

Durch Behandeln der Schmelze mit wenig Aether wurde letzteres entzogen und durch seinen Siedepunkt erkant, während der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, reines Phtalimid in fast berechneter Menge lieferte.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Di-cyanäthyl.

Schüttelt man gleichmolekulare Mengen dieser beiden Verbindungen mit Wasser, so erwärmt sich das Gemisch; nachdem man das entstandene Oel mit Aether aufgenommen hat, wird die Lösung desselben mit Aetzkalk getrocknet; sie hinterlässt das Produkt in feinen Nadeln von 42° Schmelzpunkt. Die Analyse führte zur erwarteten Zusammensetzung des Oximidopropylcyanäthyls: das Imid des Di-cyanäthyls ist unter Bildung von Chlorammonium durch Oxyimid ersetzt worden:

$$C_2H_5.C(NH).CH(CH_3)CN + H_3(OH)NCl = H_4NCl + C_2H_5C.(NOH).CH(CH_3)CN.$$

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,15	57,55
H	7,93	7,76
N	22,22	22,22.

Dieses Oxim bildet mit Chlorzink eine schön krystallisirende Doppelverbindung: $(C_6H_{10}N_2O)_2ZnCl_2$, mit Salzsäure (in ätherischer Lösung mit HCl behandelt) das Salz $C_6H_{10}N_2O.HCl$ (berechnet Cl = 21,8, gefunden 21,46).

Zur Kenntniss der Naphtoësäuren;

von

A. G. Ekstrand.

(Schluss.) [1])

Mononitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 279°.

Der Aethyläther dieser Säure wurde aus den Mutterlaugen von den Aethern der anderen Säuren erhalten, und aus dem Aether wurde die Säure selbst durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildete die Säure kleine farblose Nadeln, die bei 272° schmolzen.

0,1587 Grm. gaben 0,3516 Grm. CO_2 und 0,0515 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NO_2CO_2H$:
C	60,42	60,83 %
H	3,59	3,22 „.

Die Säure war leicht löslich in Alkohol.

Der Aethyläther lässt sich aus dem Aethergemisch nur schwierig abscheiden und ist bei meinen Versuchen nur in sehr geringer Menge darin vorhanden gewesen. Aus einer eisessigsauren Lösung der gemischten Aether schien er in harten Warzen anzuschiessen, denn wenn diese Warzen wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wurden, bekam ich schliesslich rhombische Blätter, deren Schmelzpunkt bei 92° lag. Die Verbindung trat jedoch noch in langen Nadeln auf, die, wie die mikroskopische Beobachtung lehrte, aus dachziegelförmig aneinander gereihten Blättern bestanden.

0,1848 Grm. gaben 0,4261 Grm. CO_2 und 0,0792 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NO_2CO_2H$:
C	62,88	63,67 %
H	4,76	4,49 „.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ca + 7H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat, krystallisirte in feinen Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich waren.

[1]) Vergl. Bd. 42, 273.

0,1998 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 200° 0,0417 Grm. H_2O = 20,87 %; ber. 21,07 % H_2O; der Rückstand, 0,1581 Grm., gab 0,0445 Grm. $CaSO_4$ = 8,27 % Ca; ber. 8,47 %.

Amido-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 211°.

Wurde aus der obigen Nitrosäure durch Reduction mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung erhalten und fiel auf Zusatz von Essigsäure in feinen, farblosen Nadeln aus, die an der Luft bald eine schwach violette Färbung annahmen. Die Säure war leicht löslich in Alkohol und krystallisirt, am besten aus schwachem Weingeist.

0,1604 Grm. gaben 0,4130 Grm. CO_2 und 0,0720 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NH_2CO_2H$:
C	70,22	70,58 %
H	4,98	4,81 „.

Die Ausbeute an obiger Nitrosäure ist bei meinen Versuchen zu gering gewesen, um die Darstellung anderer Derivate daraus zu erlauben. Jeder Versuch, die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, hat aus demselben Grunde unterbleiben müssen.

Aus den schon erwähnten vier Mononitro-β-naphtoësäuren war noch eine fünfte im Nitrirungsgemisch enthalten. Es ist mir nämlich gelungen, durch wiederholtes Auskochen des Aethyläthergemisches mit Ligroin eine geringe Fraction zu bekommen, die im Ligroin und noch mehr in dem unter 100° siedenden Petroleumäther ziemlich schwer löslich war. Diese Fraction wurde aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bei 131° lag. Dieser Aethyläther trat in langen, harten, farblosen Nadeln auf.

0,1876 Grm. gaben bei 17,2° und 758,2 Mm. 9,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6NO_2CO_2C_2H_5$:
N	6,03	5,71 %.

Der Aether war etwas löslicher in Alkohol, als die isomeren Aether vom Schmelzpunkt resp. 111° und 121°, das Aussehen der Krystalle erinnerte aber an den erstgenannten Aether. In concentrirter Schwefelsäure verhielt sich der Aether ganz anders als die übrigen bisher untersuchten. Zum Ueberführen in die Säure digerirte ich den Aether mit concentrirter

Schwefelsäure, wobei vollständige Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte; bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade gerieth aber die Lösung plötzlich ins Sieden, so dass die ganze Masse verkohlte und kein zur Untersuchung verwendbares Product abgeschieden werden konnte. Die ganze zur Verfügung stehende Menge des Aethers ging auf diese Weise verloren und ich habe nichts mehr davon erhalten können, weshalb die dem Aether vom Schmelzp. 131° entsprechende Mononitro-β-naphtoësäure dem Schmelzpunkt, Aussehen und Eigenschaften nach bisher unbekannt ist. Eine derartige heftige Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure habe ich bei keiner anderen Nitronaphtoësäure beobachten können, und ihr Verhalten deutet vielleicht darauf hin, dass die Nitro- und Carboxylgruppen der in Frage stehenden Nitrosäure Orthostellung in demselben Benzolkern einnehmen, was ihr Interesse erhöhen würde.

Chlorderivate der β-Naphtoësäure.

Monochlor-β-naphtonitril vom Schmelzp. 144°.

Das β-Naphtonitril vom Schmelzp. 66° bis 67° wurde in Eisessig gelöst, und in die kalte, mit etwas Jod versetzte Lösung Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einiger Zeit war die Lösung mit langen Krystallnadeln gefüllt, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 144° schmolzen.

1. 0,1717 Grm. gaben 0,4432 Grm. CO_2 und 0,0561 Grm. H_2O.
2. 0,2426 Grm. gaben 0,1820 Grm. AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_6ClCN$:
	1.	2.	
C	70,40	—	70,40 %
H	3,63	—	3,20 „
Cl	—	18,56	18,93 „.

Es hat sich herausgestellt, dass eine gute Ausbeute sehr von der Reinheit des Nitriles abhängt, und dass der Eisessig dem Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel vorzuziehen ist, indem bei der Anwendung des letzteren leicht schmierige Nebenproducte entstehen, welche die Reinigung des Chlornitriles erschweren. Beim Chloriren des α-Naphtonitriles führt dagegen

der Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel am besten zum Ziele.

Das Amid wurde erhalten durch Kochen des Chlornitriles mit alkoholischer Kalilauge bis zu beginnender Entwickelung von Ammoniak. Aus der Lösung setzten sich nach einigem Stehen weisse Krystallnadeln ab, die bei 186°—187° schmolzen; in Alkohol war das Amid bedeutend löslicher als das Chlornitril.

0,1957 Grm. gaben bei 18,6° und 766,5 Mm. 11,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6ClCONH_2$:
N	7,03	6,81 %

Monochlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 263°.

Diese Säure wurde am leichtesten rein erhalten durch Verseifen des vorstehenden Chlornitriles mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler, eine Operation, welche ziemlich schnell von Statten geht, wohingegen das entsprechende Chlor-α-naphtonitril sich in dieser Weise kaum vollständig verseifen lässt. Directes Chloriren einer Eisessiglösung der β-Naphtoësäure, um zum Monochlorderivate zu gelangen, ist weniger vortheilhaft, weil dabei sowohl Mono- wie Dichlorderivate entstehen, die nur schwierig zu trennen sind. Die Säure krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 263° und sublimirt schon vor dem Schmelzen in feinen Nädelchen.

0,1573 Grm. gaben 0,3670 Grm. CO_2 und 0,0541 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6ClCO_2H$:
C	63,63	63,92 %
H	3,82	3,39 „

Der Aethyläther krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 45° schmelzen und zur Efflorescenz geneigt waren.

0,1820 Grm. gaben 0,4405 Grm. CO_2 und 0,0814 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6ClCO_2C_2H_5$:
C	66,01	66,52 %
H	4,96	4,69 „

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6ClCO_2Na+2H_2O$, bildet lange, harte Nadeln, die in warmem Wasser ziemlich löslich sind und beim Erkalten auskrystallisiren.

0,1911 Grm., getrocknet zwischen Fliesspapier, verloren beim Erhitzen auf 160°—170° 0,0252 Grm. H_2O = 13,18 %; ber. 13,61 % H_2O; der Rückstand, 0,1659 Grm., gab 0,0495 $NaSO_4$ = 9,66 % Na; ber. 10,06 % Na.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ba + 4^1/_2 H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat, krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln und ist bei gewöhnlicher Temperatur äusserst schwer löslich.

0,2950 Grm., getrocknet zwischen Fliesspapier, verloren beim Erhitzen auf 160°–170° 0,0374 Grm. H_2O = 12,68 %; ber. 12,87 % H_2O; der Rückstand, 0,2576 Grm., gab 0,1082 Grm. $BaSO_4$ = 24,70 % Ba; ber. 25,00 % Ba.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ca + 3^1/_2 H_2O$, erhalten wie das Vorige, bildet hübsche Nadeln, die zur Lösung 4430 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur erforderten.

30,1520 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung gaben 0,0068 Grm. auf dem Wasserbade getrockneten Rückstandes.

0,3481 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0427 Grm. H_2O = 12,26 %; ber. 12,25 % H_2O; der Rückstand, 0,3054 Grm., gab 0,0904 Grm. $CaSO_4$ = 8,71 % Ca; ber. 8,87 % Ca.

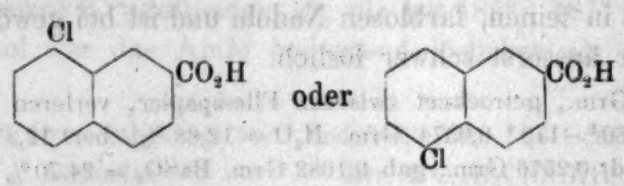
Um die Constitutionsformel dieser Monochlor-β-naphtoësäure zu ermitteln, wurde die bei 232° schmelzende Amido-β-naphtoësäure, in schwacher Natronlauge gelöst, mit 1 Mol. Kaliumnitrit versetzt, und die Lösung in überschüssige eisgekühlte Chlorwasserstoffsäure unter stetem Umrühren gegossen, die so erhaltene Diazoverbindung wurde durch Kochen mit einer chlorwasserstoffsauren Lösung von Kupferchlorür in Chlor-β-naphtoësäure übergeführt. Diese schmolz nach Umkrystallisiren aus Eisessig bei 258°; beim Sublimiren wurde sie in kleinen, schneeweissen Nadeln vom Schmelzp. 261° erhalten, die jedoch schon vorher zu erweichen anfingen.

0,1807 Grm. gaben 0,4225 Grm. CO_2 und 0,0719 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6ClCO_2H$:
C	63,77	63,92 %
H	4,37	3,39 „.

Die Verbindung war also eine Monochlor-β-naphtoësäure, und ihr Schmelzpunkt stimmt sehr wohl mit demjenigen der vorstehenden Chlor-β-naphtoësäure. Die Identität der beiden Säuren wurde noch mehr dadurch bestätigt, dass der Aethyläther des aus der Amidosäure durch Diazotiren erhaltenen

Chlorsubstitutes nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 48° schmolz und auch im Aussehen dem oben beschriebenen Aethyläther ähnlich war. Der Monochlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 263° kommt daher mit grösster Wahrscheinlichkeit eine der Formeln:



zu.

Monochlormononitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 271°.

Die Monochlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 263° wurde mit überschüssiger Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einer Masse von feinen Nädelchen, die, von der Mutterlauge getrennt, aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Die Verbindung krystallisirt daraus in langen, farblosen Nadeln, die bei 271° schmelzen. Die Säure war leicht löslich in warmem Eisessig und Alkohol, schied sich aber beim Erkalten grösstentheils wieder aus.

0,0947 Grm. gaben bei 14,6° und 734,7 Mm. 5 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5ClNO_2CO_2H$:
N	6,08	5,56 %

Der Aethyläther, erhalten durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die alkoholische Lösung der Säure, war leicht löslich in warmem Alkohol, und die Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Brei farbloser Nädelchen, die bei 118° schmolzen.

0,2052 Grm. gaben 0,4206 Grm. CO_2 und 0,0760 H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5ClNO_2CO_2C_2H_5$:
C	55,89	55,82 %
H	4,09	3,57 „ .

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5ClNO_2CO_2)_2Ca+5H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat bildete feine, hellgelbe Nadeln, die auch in heissem Wasser sehr schwer löslich waren.

0,1089 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0162 Grm. H_2O = 14,87 %; ber. 14,26 % H_2O. 0,1915 Grm. wasserfreier Substanz gaben 0,0462 $CaSO_4$ = 7,09 % Ca; ber. 7,39 % Ca.

In der salpetersauren Mutterlauge der obigen Säure blieb auch beim Vermischen mit viel Wasser eine Verbindung gelöst, die nach Verdunsten zur Trockne ein krystallinisches Pulver als Rückstand gab.

Dieses Pulver war zum grösseren Theile leicht löslich in Aether; beim Digeriren des Aetherextractes mit warmem Wasser blieb ein Theil desselben ungelöst zurück. Dieser in Wasser schwer lösliche Theil war etwas zähe und schmolz erst bei 190°, obwohl er schon vor dieser Temperatur anfing zu erweichen. Eine Stickstoffbestimmung dieser Verbindung ergab gegen 8 % Stickstoff; die erhaltene Menge reichte jedoch zur Reinigung und Analyse leider nicht hin.

Monochlordinitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 243°.

Die Monochlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 263° wurde unter schwachem Erwärmen in rother rauchender Salpetersäure unter Zusatz einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst. Aus der erkalteten Lösung setzten sich allmählich lange, breite Nadeln ab, die, von der Mutterlauge befreit, in Ammoniak, worin sie sehr schwer löslich waren, gelöst wurden. Die ammoniakalische Lösung war tief braunroth gefärbt und gab mit Chlorwasserstoffsäure einen braunen Niederschlag, leicht löslich in Eisessig. Aus der Eisessiglösung wurden harte, braune Krystalle erhalten. Die Säure wurde behufs Reinigung in gewöhnlicher Weise durch Sättigung der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas ätherificirt. Es fiel dabei nach dem Erkalten eine Krystallmasse von Nadeln heraus, die noch etwas braun gefärbt waren, obwohl weniger als die Säure selbst, und bei 132° schmolzen. Durch die Zerlegung des Aethyläthers mit concentrirter Schwefelsäure und Umkrystallisiren der wiedergewonnenen Säure aus Eisessig wurden bei hinreichender Concentration harte Nadeln erhalten, welche bei 243°, obwohl nicht ganz scharf, schmolzen.

0,0952 Grm. gaben 0,1577 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_4Cl(NO_2)_2CO_2H$:
C	45,17	44,52 %
H	[1])	1,68 „ .

Das Material reichte weder für weitere Reinigung noch für eine erneute Analyse hin. Die berechnete Zusammensetzung wird jedoch durch die Analyse des Aethyläthers bestätigt.

Der Aethyläther, wie früher erwähnt erhalten, krystallisirte in braunen Nadeln vom Schmelzp. 132°.

0,2004 Grm. gaben 0,3538 Grm. CO_2 und 0,0638 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_4Cl(NO_2)_2CO_2C_2H_5$:
C	48,15	48,08 %
H	3,54	2,77 „ .

Monochlortrinitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 260°—261°.

Wurde erhalten, indem das Monochlorderivat vom Schmelzp. 263° in überschüssiger rauchender Salpetersäure, versetzt mit ihrem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, gelöst und die Lösung nachher auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt wurde. Ob ein Di- oder Trinitroderivat entsteht, hängt also von der Menge und Stärke der angewendeten Salpetersäure, sowie von dem Erwärmen ab. Die salpeterschwefelsaure Lösung wurde nach dem Erkalten mit etwas Wasser versetzt und schied nach längerem Stehen einen krystallinischen Niederschlag ab. Dieser wurde auf das Saugfilter gebracht und mit gewöhnlicher Salpetersäure gewaschen und in Eisessig gelöst, woraus sich harte, abgestumpfte Krystalle langsam absetzten. Wegen des nicht hinlänglich scharfen Schmelzpunktes wurde die Säure in gewöhnlicher Weise ätherificirt, und der Aethyläther, der in Alkohol schwerer löslich ist als die Säure selbst, und daher bei seiner Bildung ausfiel, durch Kochen mit etwas Alkohol gereinigt. Die durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure aus dem Aether zurückgebildete Säure wurde in der Kälte mit Sodalösung digerirt, und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der Niederschlag war anfangs, wenigstens zum Theil, klebrig, erhärtete aber bald und wurde sodann in etwas Eisessig gelöst. In warmem Eisessig war die Säure sehr leicht löslich und setzte sich beim Erkalten in harten,

[1]) Die Wasserstoffbestimmung verunglückte.

gelben Krystallen von octaëdrischem Aussehen ab, die nach Umkrystallisiren bei 260°—261° unter Aufblähen schmolzen.

0,1377 Grm. gaben bei 14,6° und 763,3 Mm. 14 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_3Cl(NO_2)_3CO_2H$:
N	12,18	12,30 %

Der Aethyläther bildete nadelförmige Krystalle, die bei 188° schmolzen.

0,2485 Grm. gaben 0,3874 Grm. CO_2 und 0,0642 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_3Cl(NO_2)_3CO_2C_2H_5$:
C	42,52	42,22 %
H	2,85	2,16 „.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_3Cl(NO_2)_3CO_2)_2Ca + 2H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat, krystallisirt beim Erkalten der Lösung in goldgelben Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

0,1914 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0098 Grm. H_2O = 5,12 %; ber. 4,77 % H_2O; der Rückstand, 0,1816 Grm., gab 0,0308 Grm. $CaSO_4$ = 4,99 % Ca; ber. 5,55 % Ca.

Monochlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 260°.

Die Amido-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 219° wurde in der früher angegebenen Weise diazotirt, und die klare, schwach gelbe Lösung der Diazoverbindung tropfenweise zu einer kochenden Lösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure gesetzt. Dabei schied sich eine farblose Verbindung aus, die nach Waschen mit Wasser sublimirt wurde. Es ist dies das einfachste Mittel, die Säure sogleich rein zu erhalten. Das Sublimat bestand aus feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 260°.

0,1806 Grm. gaben 0,4278 Grm. CO_2 und 0,0712 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6ClCO_2H$:
C	64,56	63,92 %
H	4,37	3,39 „.

Die Versuche, das Rohprodukt durch Umkrystallisiren, z. B. aus Alkohol, zu reinigen, führten zu einem Körper von etwas niedrigerem Schmelzpunkt. Die dem Rohprodukt anhaftenden schmierigen Beimengungen werden am besten durch Sublimation beseitigt.

Der Aethyläther, dargestellt durch Sättigung der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas, blieb beim Verdunsten des Alkohols als ein Oel zurück, welches nach und nach zu blättrigen Aggregaten erstarrte, die gegen 29°, obwohl nicht scharf, schmolzen. Nach Umkrystallisiren verhielt sich die Substanz in gleicher Weise und der Schmelzpunkt war auch derselbe.

0,1923 Grm. gaben 0,1135 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6ClCO_2C_2H_5$:
Cl	14,60	15,13 %.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ba + 6H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat, krystallisirte beim Erkalten in farblosen Nadeln, ist leicht löslich in warmem, schwer löslich in kaltem Wasser.

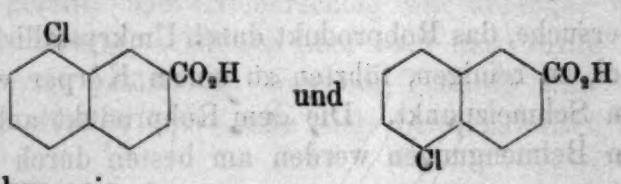
0,2103 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 175° 0,0356 Grm. H_2O = 16,92 %; ber. 16,46 % H_2O; der Rückstand, 0,1747 Grm., gab 0,0727 Grm. $BaSO_4$ = 24,47 % Ba; ber. 25,00 % Ba.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ca + 7H_2O$, erhalten wie gewöhnlich, krystallisirte in warzenförmigen Aggregaten, welche in warmem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich waren.

0,2138 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0462 Grm. H_2O = 21,67 %; ber. 21,83 % H_2O; der Rückstand 0,1676 Grm., gab 0,0484 Grm. $CaSO_4$ = 8,49 % Ca; ber. 8,87 % Ca.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, ist der Schmelzpunkt dieser Monochlor-β-naphtoësäure fast identisch mit dem der Isomeren; die Aethyläther der beiden Säuren sind dagegen sowohl im Schmelzpunkte wie in anderen Verhältnissen deutlich verschieden.

Was die Constitution der Säure anbetrifft, so muss sie wegen ihrer Bildung aus der Amidosäure vom Schmelzp. 219° nach einer der Formeln:



auszudrücken sein.

Dichlor-β-naphtonitril vom Schmelzp. 140°.

Wenn die eisessigsaure Mutterlauge des Monochlornitrils nach Zusatz von etwas Jod wieder mit Chlorgas unter Erwärmen stark übersättigt wurde, schied sich nach Erkalten eine Masse Krystallnädelchen aus, deren Menge durch wiederholtes Chloriren vermehrt wurde. Die Verbindung wurde mehrmals umkrystallisirt und immer in Nädelchen erhalten, die bei 140° schmolzen und bedeutend kleiner als die Nadeln des Monochlornitrils waren. Wie das Monochlorderivat waren sie sehr schwer löslich, auch in warmem Alkohol.

0,2190 Grm. gaben bei 17° und 769,3 Mm. 11,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5Cl_2CN$:
N	6,34	6,30 %.

Das Amid wurde erhalten durch Erhitzen des vorstehenden Nitriles mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler bis zu anfangender Ammoniakentwickelung; es war ziemlich leicht löslich in Alkohol und krystallisirte daraus in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 218°.

0,1370 Grm. gaben 0,1632 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5Cl_2CONH_2$:
Cl	29,47	29,58 %.

Bei hinreichend lange fortgesetztem Kochen mit alkoholischem Kali ging das Amid vollständig in die

Dichlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 291°

über. Dasselbe Derivat wurde auch direct aus der β-Naphtoësäure erhalten, wenn die mit etwas Jod versetzte heisse Eisessiglösung der Säure mit Chlorgas übersättigt wurde. Schon während des Kochens fing die Lösung an, Krystalle abzuscheiden; nach dem Erkalten wurde die Mutterlauge von dem Krystallbrei abgesogen und die Krystalle mit Alkohol gekocht. Ein Theil des Produktes war ziemlich leicht löslich in Alkohol, ein Theil dagegen schwer löslich. Das Gemisch wurde daher wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht, und dabei blieb schliesslich eine Verbindung zurück, die bei 291° schmolz.

0,2180 Grm. gaben 0,4390 Grm. CO_2 und 0,0550 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5Cl_2CO_2H$:
C	54,91	54,77 %
H	2,80	2,49 „.

Die Säure ist schwer löslich in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln; in Eisessig ist sie noch schwerer löslich. Sublimirt leicht wie das Monoderivat. Für die Darstellung eignet sich am besten die Verseifung des Nitriles, weil beim Chloriren der Säure mehrere schwer zu trennende Produkte entstehen und die Ausbeute an reiner Dichlorsäure daher ziemlich gering ausfällt.

Der Aethyläther, aus dem Silbersalze der Säure durch Erwärmen mit Jodäthyl erhalten, krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 66° schmelzenden Nadeln, leicht löslich in Alkohol.

0,2028 Grm. gaben 0,4300 Grm. CO_2 und 0,0705 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5Cl_2CO_2C_2H_5$:
C	57,84	57,99 %
H	3,86	3,72 „.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_5Cl_2CO_2K + H_2O$, bildet farblose Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, daher beim Erkalten der warmen Lösung grösstentheils auskrystallisiren.

0,4185 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0262 Grm. H_2O = 6,26 %; ber. 6,06 % H_2O; der Rückstand, 0,3923 Grm., gab 0,1183 Grm. K_2SO_4 13,54 %; ber. 14,00 % K.

Gut krystallisirend und verhältnissmässig schwer löslich, kann das Kaliumsalz zum Reinigen der Säure angewandt werden. — Das Natriumsalz ähnelte dem Kaliumsalze, schien aber löslicher zu sein.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_5Cl_2CO_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, die in warmem und kaltem Wasser äusserst schwer löslich sind.

0,2086 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 200° 0,0231 Grm. H_2O = 11,07 %; ber. 10,45 % H_2O; der Rückstand, 0,1855 Grm., gab 0,0688 Grm. $BaSO_4$ = 21,81 % Ba; ber. 22,20 % Ba.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5Cl_2CO_2)_2Ca + 2^1/_2H_2O$, krystallisirt in kleinen Prismen, sehr schwer löslich in kaltem

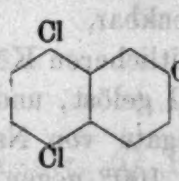
Wasser, indem ein Theil des Salzes gegen 3018 Theile zur Lösung erforderte.

31,7035 Grm., einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung, gaben 0,0105 Grm. bei 100° getrockneten Rückstandes.

0,2351 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0199 Grm. H_2O = 8,46%; ber. 7,96% H_2O; der Rückstand, 0,2152 Grm., gab 0,0558 Grm. $CaSO_4$ = 7,62% Ca; ber. 7,69% Ca.

Um zu erfahren, ob diese Dichlor-β-naphtoësäure aus dem Monoderivat vom Schmelzp. 263° entsteht, wurde das letztere in heissem Eisessig nach Zusatz von etwas Jod direct chlorirt. Beim Erkalten schied sich eine Krystallmasse von feinen Nadeln aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 285° schmolzen, und deren Aethyläther, erhalten durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas, in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 64°—65° krystallisirte. Diese Schmelzpunkte, obwohl etwas verschieden von denjenigen der reinen Dichlorsäure, deuten doch darauf hin, dass aus der Monochlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 263° durch höheres Chloriren als Hauptprodukt die Dichlorsäure vom Schmelzp. 291° entsteht.

Aber auch beim ähnlichen Chloriren der isomeren Monochlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 260° wurde eine Säure erhalten, die bei 287° schmolz und einen Aethyläther vom Schmelzp. 64°—65° ergab, also fast dasselbe Resultat wie oben. Die beiden isomeren Monochlorderivate geben daher als Hauptprodukt dasselbe Dichlorderivat. Aus den früher angegebenen Gründen kommt der Dichlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 291° somit die Constitutionsformel:



zu.

Das Verhalten dieser Dichlornaphtoësäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde besonders untersucht. Ihre stark alkalische Lösung wurde auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich mit Chameleonlösung bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt.

Die rothe Lösung wurde durch Alkohol entfärbt, von aus-

gefälltem Braunstein durch Dekantiren und Filtriren geschieden und schliesslich mit Schwefelsäure stark sauer gemacht. Nach wiederholtem Extrahiren mit Aether und Abdampfen der Aetherlösung blieb eine krystallinisch erstarrende Masse von farblosen Nadeln zurück. Die Ausbeute daran war jedoch gering. Nach Pressen zwischen Löschpapier wurde die Verbindung wieder in Aether gelöst und die Lösung verdunstet, wobei wiederum eine Krystallmasse erhalten wurde, die bei 170° zu schmelzen anfing, aber erst bei 190° vollständig geschmolzen war und daher ein Gemisch von zwei oder mehreren Substanzen enthielt. Während des Schmelzens entwickelten sich grosse Blasen, auf eine Zersetzung vielleicht durch Verlust an Kohlendioxyd oder Wasser hindeutend. Obwohl die Verbindung nicht rein war, wurde doch eine Analyse ausgeführt, um wenigstens annähernd die Natur des Körpers und damit den wahrscheinlichen Verlauf des Oxydationsprocesses kennen zu lernen.

1. 0,1962 Grm. gaben 0,3164 Grm. CO_2 und 0,0436 Grm. H_2O.
2. 0,1686 Grm. gaben 0,1551 Grm. AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_6H_2Cl_2(CO_2H)_2$:	$C_6H_3(CO_2H)_3$:
C	43,98	—	40,85	51,43 %
H	2,46	—	1,70	2,86 „
Cl	—	22,76	30,22 %	—

Die Zusammensetzung der Substanz entspricht einem Gemisch von 75—80 Theilen Dichlorphtalsäure und 20—25 Theilen Trimellithsäure, wie ein Vergleich der gefundenen und der berechneten Zahlen an die Hand giebt, und andere Produkte dieser Oxydation sind kaum denkbar.

Um womöglich einen einheitlicheren Körper zu bekommen, wurde das Gemisch in Alkohol gelöst, und daraus allmählich farblose, warzenförmige Aggregate von Nadeln erhalten, die nach Pressen und Trocknen bei 100° gegen 210°, obwohl nicht scharf, schmolzen. Eine Chlorbestimmung dieser Verbindung ergab einen Gehalt von 10,39 % Cl. Der Chlorgehalt war also herabgedrückt und sogar geringer, als der einer Monochlorphtalsäure. Dies bestätigte die eben ausgesprochene Ansicht, dass das ursprüngliche Product ein Gemenge von einer chlorhaltigen und einer chlorfreien Substanz war, von

denen die chlorhaltige, hier wahrscheinlich Dichlorphtalsäure, mit den beiden Chloratomen in der Stellung 1,4, in Alkohol leichter löslich war. Aller Wahrscheinlichkeit nach verläuft die Oxydation bei der hier in Frage stehenden Dichlor-β-naphtoësäure in zwei Richtungen, indem theils der carboxylhaltige, theils der chlorhaltige Benzolkern wegoxydirt wird.

Dichlordinitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 283°.

Die Dichlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 291° wurde auf dem Wasserbade mit einem Gemisch rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erhalten, ohne dass eine vollständige Lösung eintrat. Das Gemisch wurde nachher zwölf Stunden ruhig stehen gelassen, und sodann die Mutterlauge von der ausgeschiedenen Verbindung abgesogen. Diese wurde gepresst und in kochendem Eisessig gelöst, woraus beim Erkalten kleine, farblose, rhombische Blätter vom Schmelzpunkt 283° krystallisirten. Die Verbindung war auch ziemlich löslich in warmem Alkohol.

0,1741 Grm. gaben bei 17,4° und 739,6 Mm. 13,1 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_2CO_2H$:
N	8,65	8,46 %

Der Aethyläther krystallisirte aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, die zwar in warmem Alkohol leicht löslich waren, aber beim Erkalten grösstentheils wieder abgeschieden wurden. Schmelzpunkt 128°.

2. 0,1994 Grm. gaben 0,3184 Grm. CO_2 uud 0,0515 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_2CO_2C_2H_5$:
C	43,55	43,45 %
H	2,83	2,23 „.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_2Ca + 6H_2O$, bildete lange, haarfeine, farblose Nadeln, die in kochendem Wasser leicht löslich waren und beim Erkalten durch Auskrystallisiren die Lösung erfüllten.

0,2629 Grm., getrocknet zwischen Fliesspapier, verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0346 Grm. H_2O = 13,16 %; ber. 13,36 % H_2O; der Rückstand, 0,2282 Grm., gab 0,0437 Grm. $CaSO_4$ = 5,63 % Ca; ber. 5,71 % Ca.

Um Mononitroderivate der Dichlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 291° zu erhalten, wurde die letztere mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Produkt wurde in Eisessig gelöst, war aber keine einheitliche Substanz, sondern enthielt wenigstens zwei Säuren, von denen die eine, in Eisessig leichter löslich, gegen 247°, die andere schwerer lösliche gegen 261° schmolz. Beide Verbindungen krystallisirten in feinen Nadeln.

1. 0,1812 Grm. der bei 247° schmelzenden Säure gaben bei 16,8° und 769,5 Mm. 7,5 Ccm. N.

2. 0,1702 Grm. der bei 261° schmelzenden Säure gaben bei 21° und 765 Mm. 7 Ccm. N.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_4Cl_2NO_2CO_2H$:
N	4,96	4,83	4,89 %.

Es geht hieraus hervor, dass die Dichlor-β-naphtoësäure analog der β-Naphtoësäure, selbst beim Nitriren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 mehrere Mononitroderivate giebt, zu deren Trennung und Reinigung das nöthige Material fehlte. Des Weiteren geben die Stickstoffbestimmungen zu erkennen, dass auch beim Erhitzen der Dichlorsäure mit Salpetersäure von der angegeben Stärke nur Monoderivate entstehen. Ein Theil des Produktes scheint auch tieferen Zersetzungen zu unterliegen, weil die Ausbeute der durch Wasser ausfällbaren Säuren eine ziemlich geringe war.

Dichlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 282°.

Das aus der Dinitro-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 226° gewonnene Diamidoderivat wurde in Natronlauge gelöst, 2 Mol. Kaliumnitrit zugesetzt, und die eisgekühlte Lösung unter fleissigem Umrühren in überschüssige gleichfalls eisgekühlte Chlorwasserstoffsäure eingegossen. Die so erhaltene Lösung wurde ohne Weiteres in eine kochende Lösung von Kupferchlorür in rauchender Chlorwasserstoffsäure eingetröpfelt und nachher eine Weile im Sieden erhalten. Der Niederlag wurde nach Waschen und Trocknen sublimirt und trat so in feinen, weissen Nadeln auf vom Schmelzp. 280°. Behufs Reinigung wurde die Säure aus warmem Alkohol umkrystallisirt und gab

dann sternförmig gruppirte, bei 282° schmelzende Nadeln, die auch nach Umkrystallisiren aus Eisessig denselben Schmelzpunkt hatten. Die Säure war leicht löslich in warmem Alkokol und Eisessig, krystallisirte aber beim Erkalten grössten theils aus.

0,1647 Grm. gaben 0,1950 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5Cl_2CO_2H$:
Cl	29,29	29,46 %

Der Aethyläther war leicht löslich in Alkohol und krystallisirte in langen, harten, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 72°.

0,1804 Grm. gaben 0,3851 Grm. CO_2 und 0,0706 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5Cl_2CO_2C_2H_5$:
C	58,22	57,99 %
H	4,34	3,72 „ .

Das Natriumsalz, $C_{10}H_5Cl_2CO_2Na + 2H_2O$, krystallisirte in feinen, farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren.

0,1454 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 170° 0,0176 Grm. H_2O = 12,10 %; ber. 12,4 % H_2O; der Rückstand, 0,1278 Grm., gab 0,0343 Grm. Na_2SO_4 = 8,69 % Na; ber. 8,74 % Na.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5Cl_2CO_2)_2Ca + 3\,^1/_2H_2O$, erhalten wie gewöhnlich, krystallisirte in kleinen, farblosen Nadeln, die zur Lösung gegen 3680 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur brauchten.

28,781 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung gaben 0,0078 Grm. bei 100° getrockneten Rückstandes.

0,1261 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0138 Grm. H_2O = 10,94 %; ber. 10,80 % H_2O; der Rückstand, 0,1123 Grm., gab 0,0301 Grm. $CaSO_4$ = 7,88 % Ca; ber. 7,69 % Ca.

Ueber die Constitution dieser Dichlor-β-naphtoësäure ist gegenwärtig nur so viel bekannt, dass ein Chloratom eine α-Stellung im carboxylfreien Benzolkern einnehmen muss, weil für die entsprechende Diamidosäure das Gleiche gilt. Betreffs des zweiten Chloratomes liegen keine Anhaltepunkte für eine Ortsbestimmung vor.

Dichlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 254°.

Aus dem Diamidoderivate der bei 248° schmelzenden Dinitro-β-naphtoësäure wurde vermittelst der Diazoreaction eine Dichlorsäure in ganz derselben Weise erhalten, wie eben für die isomere Säure angegeben worden ist. Das Rohprodukt wurde auch hier sublimirt und in langen, weissen Nadeln erhalten, die gegen 247° schmolzen. Die Ausbeute an dieser Säure war jedoch gering, nur etwas über 20% der angewandten Diamidosäure.

0,1246 Grm. gaben 0,1426 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5Cl_2CO_2H$:
Cl	28,31	29,46 %.

Weil der Chlorgehalt zu gering ausfiel, suchte ich die Säure wie gewöhnlich zu reinigen durch Ueberführen in den Aethyläther, Umkrystallisiren desselben aus Alkohol, und die Wiedergewinnung der Säure durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure.

Die so gereinigte Säure krystallisirte aus Alkohol und Eisessig in langen, feinen Nadeln, vom Schmelzp. 254°, leicht löslich in den genannten Lösungsmitteln. — Der Aethyläther krystallisirte aus Alkohol in langen, breiten Nadeln vom Schmelzp. 86°—87°.

0,1243 Grm. gaben 0,2643 Grm. CO_2 und 0,0488 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5Cl_2CO_2C_2H_5$:
C	57,99	57,99 %
H	4,36	3,72 „ .

Für die Constitution dieser Säure gilt, was über die Constitution der entsprechenden Diamidosäure gesagt worden ist. Es liegen somit für die Peristellung der beiden Chloratome gewisse Wahrscheinlichkeitsgründe vor.

Monobrom-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 258°.

Diese Säure habe ich schon vor Hausamann durch Einwirkung von Brom auf in Wasser aufgeschlämmte β-Naphtoësäure erhalten. Behufs Reinigung wurde die Säure in ihren Aethyläther übergeführt, dieser umkrystallisirt und mit concentrirter Schwefelsäure verseift. Aus Alkohol krystallisirte

die Säure in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 258°. Hausamann[1]) giebt an, dass sie in Körnern vom Schmelzp. 256° krystallisirt.

Der Aethyläther bildete lange, weiche Nadeln, die bei 53°—54° schmolzen.

0,1731 Grm. gaben 0,1177 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6BrCO_2C_2H_5$:
Br	28,88	28,67 %.

Oxydation der β-Naphtoësäure mit Kaliumpermanganat.

Bei meinen Versuchen betreffs verchiedener Derivate der β-Naphtoësäure habe ich wiederholt gefunden, dass die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gewöhnlich die asymmetrische Benzoltricarbonsäure oder die sogenannte Trimellithsäure als Hauptprodukt ergiebt, und ich habe es daher für nöthig erachtet, auch die β-Naphtoësäure selbst einer solchen Oxydation zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke wurden je 10 Grm. Natriumsalz desselben im Literkolben gelöst, und die stark alkalische Lösung auf dem Wasserbade portionenweise mit einer concentrirten Chamäleonlösung unter häufigem Umschütteln bis zu bleibender Rothfärbung versetzt. Die Reaction ging ziemlich rasch vor sich, und anfangs wurde die Lösung schnell entfärbt. Nach erfolgter Oxydation wurde Alkohol zur Entfärbung zugesetzt, und die geklärte Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein dekantirt, mit Schwefelsäure angesäuert, zu einem geringeren Volum eingedunstet und nachher mit Aether extrahirt. Das Oxydationsprodukt wurde vom Aether leicht aufgenommen, und schon nach einmaliger Extraction waren nur Spuren davon in der Lösung vorhanden. Beim Verdampfen des Aethers schied sich eine weisse, körnige Masse ab, die, weil etwas klebrig, mit wenig Aether gewaschen wurde. Es resultirte so ein Produkt, welches der Stärke ähnlich sah und gegen 216° schmolz, obwohl es schon vorher zu erweichen anfing. Das Schmelzen fand unter Gasentwicklung statt. Behufs Reinigung wurde das Produkt in ganz wenig Wasser gelöst und krystallisirte daraus in harten, stern-

[1]) Ber. 9, 1518.

förmig vereinigten Nadeln, die bei 222° unter Gasentwicklung schmolzen. Die Gasbildung hörte erst hoch über dem Schmelzpunkte auf.

1. 0,1862 Grm. des mit Aether gewaschenen, bei 216° schmelzenden Körpers, getrocknet bei 100°, gaben 0,3544 Grm. CO_2 und 0,0600 Grm. H_2O.

2. 0,1806 Grm. des aus Wasser umkrystallisirten, bei 222° schmelzenden Körpers gaben 0,3430 Grm. CO_2 und 0,0502 Grm H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_3(CO_2H)_3$:
	1.	2.	
C	51,90	51,79	51,43 %
H	3,58	3,08	2,86 „.

Nach erneutem Umkrystallisiren aus Wasser wurde die Verbindung in langen hübschen Nadeln vom Schmelzp. 228° erhalten, die zur Lösung 42 Thle. kalten Wassers brauchten und somit bedeutend schwerer löslich, als die ursprüngliche Verbindung, waren.

5,232 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung gaben 0,1204 Grm. bei 100° getrockneten Rückstandes.

Aus der Mutterlauge der vorstehenden Verbindung wurde ein Produkt erhalten, welches aus Wasser in feinen, kurzen Nadeln krystallisirte, die bei gegen 190° schmolzen und die Zusammensetzung der Trimellithsäure hatten.

0,1745 Grm. gaben 0,3288 Grm. CO_2 und 0,0520 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_6H_3(CO_2H)_3$:
C	51,40	51,43 %
H	3,31	2,86 „.

Die wässrigen Mutterlaugen der vorigen Verbindungen wurden zur Syrupconsistenz eingedunstet und nachher mit Eisessig erwärmt, welcher sich mehr als andere Lösungsmittel zur Trennung der klebrigen und krystallinischen Produkte eignete. Wenn die durch Verdunsten des Eisessigs ausgeschiedene körnige, aber noch klebrige Masse nach mehrtägigem Stehen krystallinischer geworden, wurde sie zwischen Leinwand stark gepresst und der Pressrückstand bei 110° getrocknet. Die Verbindung war dann kaum klebrig und schmolz bei 216° bis 220°.

0,2060 Grm. dieser Substanz gaben 0,3920 Grm. CO_2 und 0,0554 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_6H_3(CO_2H)_3$:
C	51,89	51,43 %
H	2,99	2,86 „.

Aus den vorigen Analysen geht nun unzweideutig hervor, dass nach der Oxydation der β-Naphtoësäure mit Kaliumpermanganat die Trimellithsäure fast einzig in dem Aetherextract enthalten war. Dessen ungeachtet fiel es schwer, die Säure ganz rein zu gewinnen, wie die schwankenden Schmelzpunkte und der zu hohe Kohlenstoffgehalt zeigen. Besonders hartnäckig scheint ein klebriges Nebenprodukt der Trimellithsäure, wenn auch nur spurenweise, anzuhaften. Die Ausbeute an Trimellithsäure war übrigens sehr gut; von 30 Grm. lufttrocknem Natriumnaphtolat resultirten gegen 10 Grm. Trimellithsäure. Wahrscheinlich wäre die Ausbeute grösser, wenn nicht durch das wiederholte Pressen ein Theil der in unreinem Zustande leicht löslichen Säure unvermeidlich verloren ging. Meine Versuche, durch Erhitzen der Säure ihr Anhydrid zu bekommen, haben nicht zum erwünschten Ziele geführt, vielmehr ist Kohlendioxyd dabei abgespalten und unter anderen Produkten Phtalsäure in reinem Zustande erhalten worden. Beim Erhitzen der Trimellithsäure in einer Retorte bildete sich nämlich ein Sublimat von langen, farblosen Nadeln, die in schwachem Weingeist gelöst wurden. Es krystallisirten daraus harte Nadeln, die unter Aufblähen bei 190°—195° schmolzen und von Sodalösung aufgenommen wurden.

0,1634 Grm. gaben 0,3476 Grm. CO_2 und 0,0604 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_6H_4(CO_2H)_2$:
C	58,01	57,84 %
H	4,10	3,61 „.

Der Retortenrückstand enthielt mehrere Substanzen, die noch nicht näher untersucht worden sind, aber das Anhydrid der Trimellithsäure, das in heissem Wasser leicht löslich sein soll, konnte darin nicht aufgefunden werden.

Ich will ausdrücklich hervorheben, dass die von mir aus der β-Naphtoësäure dargestellte Benzoltricarbonsäure, die ich gerade wegen ihrer Constitution mit der Trimellithsäure identificirt habe, in mehreren Beziehungen von der aus Kolophonium gewonnenen abweicht, so z. B. betreffs des Schmelz-

punktes und der Anhydridbildung. Der Schmelzpunkt wird von Baeyer[1]) zu 216° angegeben, das Anhydrid soll nach demselben Forscher[2]) beim Schmelzen der Trimellithsäure leicht entstehen und sein Schmelzpunkt bei 158° liegen. Andere, die sich mit der Trimellithsäure aus Kolophonium beschäftigt haben, wie besonders Schreder[1]) und Hammerschlag[2]), bestätigen diese Angaben. Inwieweit der Unterschied von einer meiner Säure anhaftenden Verunreinigung herrührt, ist gegenwärtig nicht zu entscheiden.

Zusammenfassung.

Wie aus dem Vorigen erhellt, verlaufen die Nitrirungsversuche bei der β-Naphtoësäure sehr verwickelt, indem gleichzeitig mehrere, wahrscheinlich fünf Mononitrosäuren entstehen, deren Trennung noch viel zu wünschen übrig lässt. Bei der β-Naphtoësäure wiederholt sich die bei der α-Naphtoësäure gemachte Erfahrung, dass die Nitrogruppe vorzugsweise in eine α-Stelle des carboxylfreien Benzolkernes eingeschoben wird. Die dadurch erhaltenen Nitro-β-naphtoësäuren (2. 5) und (2. 8) sind in ihrer Constitution einander sehr ähnlich, und es kann daher nicht Wunder nehmen, dass auch ihre Eigenschaften ziemlich übereinstimmen und ihre Trennung daher recht umständlich ist. Die übrigen 3 Mononitroderivate werden bei dem von mir angewandten Verfahren nur in untergeordneter Menge gebildet, weshalb auch keine Versuche zur Bestimmung ihrer Constitution ausgeführt worden sind; von einer derselben möchte ich besonders bemerken, dass ihr Aethyläther bei der Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure leicht gänzlich zerstört wird, was vielleicht auf eine Orthostellung der Substituenten schliessen lässt.

Durch stärkere Salpetersäure lassen sich die beiden Mononitroderivate (2. 5) und (2. 8) leicht in Dinitronaphtoësäuren überführen, deren Constitution bis jetzt unbekannt ist. Aus jeder Mononitrosäure habe ich nur ein Dinitroderivat erhalten; höhere Nitroderivate, wie z. B. Trinitro-β-naphtoësäuren, sind zur Zeit nicht bekannt. Die Oxydation der Mononitroderivate

---

[1]) Ann. Chem. Suppl. 7, 40. [2]) Das. 166, 340.
[3]) Das. 172, 94. [4]) Ber. 11, 88.

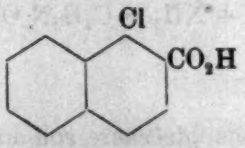
mit Kaliumpermanganat giebt als Hauptprodukt Trimellithsäure, indem der die Nitrogruppe enthaltende Benzolkern wegoxydirt wird.

Beim Chloriren der β-Naphtoësäure entstehen anfangs wahrscheinlich die zwei Monochlornaphtoësäuren (2.5) und (2.8), welche beide aber durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor in das Dichlorderivat (2. 5. 8) übergehen. In der That habe ich nur dieses letztere durch directes Chloriren der β-Naphtoësäure rein erhalten. Dagegen lässt sich das Naphtonitril leicht chloriren, und man erhält das der Monochlor-β-naphtoësäure vom Schmelzp. 263° entsprechende Nitril. Uebrigens sind aus den Amidoderivaten auf dem Wege des Diazotirens sowohl die genannten Mono- wie auch verschiedene Dichlorderivate erhalten worden. Die Dichlor-β-naphtoësäure (2. 5. 8) entspricht keiner der bekannten Diamidosäuren. Nur von zwei der fünf Mononitro-β-naphtoësäuren habe ich hinreichendes Material gehabt, um die entsprechenden Chlorderivate darstellen zu können.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führt wenigstens bei der Dichlor-β-naphtoësäure (2. 5. 8) zu einem Gemenge von Trimellithsäure und Dichlorphtalsäure, geht also in zwei verschiedenen Richtungen vor sich.

Die Carboxylgruppe ist in den Derivaten der β-Naphtoësäure sehr fest gebunden und lässt sich nicht durch Erhitzen mit Salpetersäure austreiben, wie es bei der α-Naphtoësäure vorkommt.

Von Wolffenstein[1]) ist durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Oxynaphtoësäure ein Dichlorphosphorsäureoxynaphtoëtrichlorid erhalten worden, welches durch Behandeln mit mehr Pentachlorid α-Chlor-β-naphtoëtrichlorid giebt. Durch Kochen des Chlornaphtoëtrichlorides mit Eisessig und etwas Wasser wird eine Chlornaphtoësäure erhalten, der, wie Verf. zeigt, die Constitution



zukommen muss; der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 196°.

[1]) Ber. 20, 1966; 21, 1186.

Schliesslich muss ich noch hinzufügen, dass ich bei meinen Versuchen weder das Amido-β-naptoësäureanhydrid von Rakowsky[1]) noch die von demselben (l. c.) beschriebene Azonaphtoësäure[2]) bekommen habe. Ein inneres Anhydrid würde wahrscheinlich aus einer Amido-β-naphtoësäure mit Orthostellungen, wie (2. 1) oder (2. 3), leicht entstehen, analog der Bildung des Naphtostyriles aus der Periamido-α-naphtoësäure[3]); Rakowsky schreibt dem Anhydride jedoch die eigenthümliche Formel $C_{10}H_6NH_2CO—CONH_2C_{10}H_6$ zu, statt der mehr natürlichen $C_{10}H_6\begin{cases}NH\\|\\CO\end{cases}$. Mir ist es nicht gelungen, eine Orthonitro-β-naphtoësäure zu isoliren.

Stockholm, im Juli 1890.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

IV. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf substituirte o-Amidobenzoësäureester;

von

E. Zacharias.

Gelegentlich seiner Untersuchung über Acetyl-o-amidobenzamid theilte A. Weddige mit, dass Acetyl-o-amidobenzoësäureester durch wässriges Ammoniak unter Alkohol- und Wasserabscheidung in das mehrfach auf anderen Wegen dargestellte Methyloxychinazolin verwandelt wird nach der Gleichung[4]):

$$o\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NHCOCH_3\end{cases} + NH_3 = C_9H_8N_2O + C_2H_5OH + HOH.$$

---

[1]) Ber. 5, 1020.

[2]) Rakowsky's Azonaphtoësäure soll durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung einer Nitro-β-naphtoësäure erhalten worden sein.

[3]) Dies. Journ. [2] 38, 159.

[4]) Das. [2] 36, 145.

Ich stellte mir die Aufgabe zu prüfen, ob diese Reaction eine allgemeine sei und sich auf andere in der Amidogruppe ein Säureradical enthaltende o-Amidobenzoësäureester ausdehnen liesse. Es war dies deswegen von erhöhtem Interesse, weil die Darstellung substituirter Chinazolinderivate auf den gewöhnlichen Wegen oft nicht möglich ist. Denn es ist zum Theil recht schwierig, die dabei als Ausgangsmaterial zu benutzenden o-Amidobenzamide zu erhalten. Ein Beispiel dafür geben die von mir gelegentlich der Darstellung des Ausgangsmaterials, des m-Nitro-o-amidobenzoësäureesters vorgenommenen Untersuchungen.

A. Einwirkung von Ammoniak auf m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäureester.

Um zu einem m-Nitro-o-amidobenzoësäureester zu gelangen, ging ich von der einen der beiden m-Nitro-o-oxybenzoësäuren aus, welche bei 144° schmilzt und die Substitutionsgruppen in benachbarter Stellung (1, 2, 3) führt. Diese Säure wurde mir freundlichst vom Herrn Dr. Kolbe in Radebeul zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm an dieser Stelle verbindlichst danke. Ueber die Derivate dieser Säure haben Hübner und seine Schüler verschiedenfach, zuletzt in Ann. Chem. **195**, 1 ff. Arbeiten veröffentlicht. An dieser Stelle (ebend. S. 38) beschreibt Hübner ein von dieser Säure derivirendes m-Nitro-o-amidobenzamid vom Schmelzp. 109°,

$$C_6H_3\begin{cases}CONH_2 & (1)\\ NH_2 & (2)\\ NO_2 & (3)\end{cases}.$$

Diese Angabe, die Hübner in seiner letzten Arbeit über diesen Gegenstand nur noch als sehr wahrscheinlich (ebend. S. 38) hinstellt, findet sich auch in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie (1888, 2, S. 822). Eine nähere Untersuchung zeigte bald, dass der beschriebene Körper vom Schmelzp. 109° kein Amidobenzamid, sondern der von mir als Ausgangsmaterial zu benutzende Amidoester ist. Die Richtigkeit dieser Annahme geht aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen hervor.

1. Darstellung vom m-Nitro-o-oxybenzoësäureester.

Hübner erhält dieses Derivat durch Erhitzen des Silbersalzes der oben erwähnten Nitrosalicylsäure mit Jodmethyl im Rohre auf 140°—160°.[1])

Einfacher wird der Ester durch zwölfstündiges Kochen von 100 Grm. Nitrosalicylsäure mit 300 Grm. absolutem Alkohol und 150 Grm. concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler erhalten. Beim Erkalten scheidet sich, meist erst nach längerem Stehen, der Ester als schmutzige Krystallmasse ab, welche zur Reinigung in alkoholischer Lösung mit Thierkohle erwärmt wird. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man derbe, meist noch hellgelb gefärbte Krystallnadeln vom Schmelzp. 44,5°. Die Ausbeute beträgt 80%.

Analyse:

0,1859 Grm. Substanz lieferten bei 12° und 750 Mm. Druck 10,8 Ccm. N = 6,73 %.

0,3952 Grm. Substanz lieferten bei 13° und 748 Mm. Druck 23,3 Ccm. N = 6,85 %.

	Berechnet:	Gefunden:	
N	6,63	6,73 %	6,85 %.

2. Darstellung von m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther.

Dieser Körper wurde von Hübner[1]) aus dem gut getrockneten Silbersalze des Monoäthers durch Erhitzen mit Jodäthyl auf 130° dargestellt und als ein dickflüssiges und dunkles Oel beschrieben, welches er nicht weiter reinigte. Das Silbersalz lässt sich ersetzen durch das gut getrocknete Kaliumsalz des Monoäthers, welches sich aus der alkoholischen Lösung des letzteren auf Zusatz der berechneten Menge von Kaliumcarbonat ausscheidet. Dieses Kaliumsalz liefert, im Rohr mit Bromäthyl auf 150° erhitzt, denselben Diäther. Die Reinigung desselben gelingt auf folgende Weise. Nach Behandeln des Röhreninhaltes mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Alkali wird das in Wasser unlösliche Oel mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit Chlor-

[1]) Ann. Chem. 195, 34. [2]) Das. S. 35.

calcium getrocknet und der Aether vollständig vertrieben. Das zurückbleibende, dunkle, charakteristisch riechende Oel wird unter vermindertem Druck wiederholt destillirt. Der Siedepunkt liegt bei einem Druck von ungefähr 40 mm in der Nähe von 175°. Das Destillat ist ein nunmehr nur noch schwach hellgelb gefärbtes Oel, welches analysirt wurde.

0,4297 Grm. des Oeles gaben bei 17° und758 Mm. Druck 22,4 Ccm. N = 6,02 %.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,86	6,02 %.

Die Ausbeute beträgt nur 60 % der theoretischen, da ein nicht unbedeutender Theil des Monoäthers in die freie Säure resp. die Alkalisalze derselben zurückverwandelt wird, wie der oben erwähnte Auszug mit kohlensaurem Alkali zeigt.

Aus diesem Diäthyläther wurde durch partielle Verseifung die m-Nitro-o-äthoxybenzoësäure dargestellt:

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\ (1)\\OC_2H_5\ (2)\\NO_2\ (3)\end{cases}.$$

Man kocht den Diäthyläther etwa eine halbe Stunde mit der zur Verseifung berechneten Menge alkoholischer Kalilauge und zieht nach dem Verjagen des Alkohols den Rückstand mit Wasser aus. Verdünnte Säuren fällen aus dieser Lösung die Aethersäure, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser in weissen Nadeln vom Schmelzp 96° bis 97° erhält. Die Säure ist in Alkalien und Ammoniak leicht löslich.

0,2419 Grm. Substanz gaben bei 10° und 755 Mm. Druck 14,0 Ccm. N = 6,90 %.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,63	6,90 %.

3. Darstellung von m-Nitro-o-amidobenzoësäureäthylester.

Durch Erhitzen des beschriebenen, nicht weiter gereinigten Diäthyläthers mit alkoholischem Ammoniak im Rohre auf 130°—150° erhält man neben verschiedenen Ammoniumsalzen einen in tiefgelben Nadeln schön krystallisirenden Körper vom

Schmelzp. 109°. Einmaliges Umkrystallisiren aus 90 procent. Alkohol genügt, um den Körper rein zu erhalten.

0,1220 Grm. Substanz gaben bei 11° und 756 Mm. Druck 13,8 Ccm. N = 13,41 %.

0,1892 Grm. Substanz gaben bei 12° und 756 Mm. Druck 22,4 Ccm. N = 13,27 %.

0,1500 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2834 Grm CO_2 = 51,52 % C und 0,0684 Grm. H_2O = 5,06 % H.

	Berechnet für $C_7H_5O(NH_2)(OC_2H_5)(NO_2)$:	Berechnet für $C_7H_5O(NH_2)_2(NO_2)$:	Gefunden:
N	13,33	23,20	13,41 % / 13,27 „
C	51,42	46,40	51,52 „
H	4,76	3,87	5,06 „.

Die gelben Krystalle sind also keinesfalls, wie Hübner an den oben erwähnten Stellen angiebt, das Amidobenzamid, sondern ein Aether, welchem die Formel

$C_6H_3(COOC_2H_5)(NH_2)(NO_2)$ oder $C_6H_3(CONH_2)(OC_2H_5)(NO_2)$ zukommt.

Dass die erstere Formel, und nicht die letztere richtig ist, geht aus Folgendem hervor:

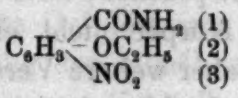
1. Kocht man die bei 109° schmelzenden Krystalle längere Zeit mit Barytwasser, so liefern sie ein in kaltem Wasser schwer lösliches Baryumsalz, aus welchem Salzsäure eine Säure abscheidet. Dieselbe krystallisirt aus Wasser, Benzol, Chloroform in gelben, seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 205°. Der Körper ist also identisch mit der von Hübner[1]) näher beschriebenen und analysirten m-Nitro-o-amidobenzoësäure

$C_6H_5(COOH\ (1))(NH_2\ (2))(NO_2\ (3))$,

aber nicht mit der von mir oben beschriebenen Aethersäure vom Schmelzp. 96° ($C_6H_3.\overset{1}{C}OOH.\overset{2}{O}C_2H_5.\overset{3}{N}O_2$). Die letztere müsste beim Kochen des Körpers vom Schmelzp. 109° mit

[1]) Ann. Chem. 195, 37.

Barytwasser entstehen, wenn demselben die zweite, mögliche Formel

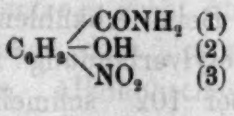


zukäme.

2. Beim Kochen mit Barytwasser konnte keine Ammoniakentwicklung beobachtet werden.

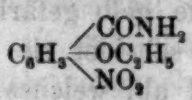
3. Führt man die von Hübner[1]) dargestellte Nitroamidobenzoësäure in das Silber- oder Kaliumsalz über und erhitzt dieses im Rohre mit Bromäthyl auf 130°—140°, so erhält man einen Amidoäther vom Schmelzp. 109°, welcher mit dem beschriebenen in allen Eigenschaften übereinstimmt. Hübner, der denselben Versuch kurz erwähnt, erhielt einen Körper vom Schmelzp. 104°, was ich nicht bestätigen kann.[2])

4. Stellt man nach Hübner's Angaben[3]) das der Nitroamidobenzoësäure isomere Oxyamid



dar und lässt auf dessen Kaliumsalz Bromäthyl unter Druck bei 140°—150° einwirken, so erhält man bei sehr schlechter Ausbeute einen Körper, der in der Nähe von 115° schmilzt und vollkommen andere Eigenschaften zeigt, als der gelbe Amidoäther.

5. Schliesslich sei noch kurz angeführt, dass auf verschiedenen Wegen versucht wurde, das wirkliche m-Nitro-o-amidobenzamid darzustellen. Die Versuche verliefen negativ. Wässriges Ammoniak verwandelt den Amidoäther, wie den Diäther in Ammoniumsalze der m-Nitro-o-amidobenzoësäure, und nicht in das gesuchte Amid. Das unter 4. seiner Darstellung nach flüchtig erwähnte Aetheramid



konnte durch alkoholisches Ammoniak, auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nicht in ein Amidobenzamid verwandelt werden. Zwar entstand in äusserst geringer Menge

[1]) Ann. Chem. 195, 37. [2]) Das. S. 40. [3]) Das. S. 35.

ein Körper von Eigenschaften, welche denen des erwarteten Diamides ungefähr entsprachen, aber die Ausbeute war eine so geringe, dass der Körper nicht einmal analysirt werden konnte. Es mussten daher weitere Versuche in dieser Richtung wegen der Kostbarkeit des Materials aufgegeben werden. Auch Methylamin und Anilin führten nicht zu den entsprechend substituirten Diamiden.

4. Darstellung des m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäureesters.

Zur Ueberführung in die Acetylverbindung erwärmt man den eben beschriebenen Amidoäther mit etwas mehr als der nöthigen Menge Acetylchlorid 1—2 Stunden lang am Rückflusskühler. Das überschüssige Acetylchlorid verjagt man und kocht das nach dem Erkalten erstarrte Reactionsgemisch mit heissem Wasser aus. Beim Abkühlen der wässrigen Lösung scheidet sich die Acetylverbindung in glänzenden, weissen Nadeln ab, welche bei 102° schmelzen. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther lösen den Körper schon in der Kälte in beträchtlichen Mengen, so dass man ihn nur aus Wasser umkrystallisiren kann.

0,1191 Grm. Substanz gaben bei 10° und 748,5 Mm. Druck 11,2 Ccm. N = 11,12 %.

0,1668 Grm. Snbstanz gaben bei der Verbrennung im geschlossenen Rohre 0,3195 Grm. CO_2 und 0,0760 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,11	11,12 %
C	52,36	52,24 „
H	4,76	5,05 „.

Beim Acetyliren entsteht neben dieser weissen Verbindung noch eine andere, welche gelb gefärbt ist. Da diese letztere unter 100° schmilzt, so scheidet sie sich beim Ausziehen mit heissem Wasser als Oel ab, welches aber natürlich ganz bedeutende Mengen der weissen Verbindung mit einschliesst. Auf diese Weise ist also eine Trennung der beiden nicht möglich, auch auf anderem Wege ist mir eine vollkommene Reindarstellung des gelben Körpers trotz der verschiedensten, zum Theil weiter unten angeführten Versuche nicht gelungen. Ein

an weisser Verbindung sehr armes Gemisch beider erhält man auf folgende Weise: Das nach dem Ausziehen mit heissem Wasser wieder erstarrte Oel löst man in Alkohol und überlässt diese gelbe Lösung der allmählichen Verdunstung. Es scheiden sich zuerst fast nur Krystallnadeln der weissen Verbindung aus, die man durch Absaugen von der Mutterlauge trennt. Die Mutterlauge überlässt man von neuem der Verdunstung; die jetzt sich ausscheidenden Krystalle sind ein Gemisch der weissen und gelben Verbindung. Nachdem man diese Operation nochmals wiederholt hat, scheiden sich aus der letzten alkoholischen Mutterlauge Krystalle ab, welche nur noch sehr wenig der weissen Verbindung enthalten. Das so erhaltene Gemisch schmilzt zwischen 85°—94°, seiner Hauptmenge nach in der Nähe von 90°. Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther lösen den gelben Körper schon in der Kälte, so dass er durch Lösungsmittel von dem weissen Körper nicht zu trennen ist. Zwei anfangs recht überraschende Thatsachen führten auf den Gedanken, dass hier zwei Modificationen desselben Körpers vorlägen. Alkoholisches Ammoniak und Methylamin nämlich verwandeln den weissen, wie den gelben Körper in dieselben, weiter unten beschriebenen Chinazolinderivate. Ferner gelang es zwar nicht, den niedriger schmelzenden gelben Körper in den weissen überzuführen, wohl aber geht der höher schmelzende weisse durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in den gelben Körper über. Man erreicht dies leicht durch vorsichtiges Erhitzen des weissen Körpers zwischen Uhrgläsern, wobei ein Theil des entstandenen gelben Körpers sublimirt, oder durch Erhitzen im geschlossenen Rohre unter Druck auf 140°. Aber auch diese Umwandlung ist leider keine vollkommene, sondern der entstandene gelbe Körper ist, wie leicht nachzuweisen, ein ähnliches Gemisch, wie das oben beschriebene. Schliesslich wurde noch versucht, die beiden Körper durch Erhitzen in Lösungen mit und ohne Anwendung von Druck in einander zu verwandeln, aber ebenfalls ohne Erfolg. Die Analyse des Gemisches gab folgende Zahlen:

0,1917 Grm. der gelben Substanz gaben bei 17° und 756 Mm. Druck 18,6 Ccm. N = 11,19 %.

0,1636 Grm. gaben bei der Verbrennung im geschlossenen Rohre 0,3133 Grm. CO_2 und 0,0704 Grm. H_2O.

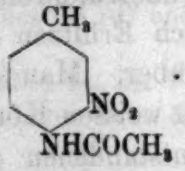
	Berechnet:	Gefunden:
N	11,11	11,19 %
C	52,36	52,22 „
H	4,76	4,78 „ .

Es war nun noch zu prüfen, ob die Molekulargrösse der beiden Isomeren die gleiche sei. Ich bestimmte das Molekulargewicht nach der Raoult'schen Methode in Eisessiglösung im Beckmann'schen Apparate und erhielt folgende Zahlen:

	Lösungsmittel	Substanz Grm.	Depression	Gefundenes Mol.-Gew.
Weisse Mod.	farblose Lösung 13,44 Grm. Eisessig	0,1618	0,190	247
		0,4231	0,485	253
		0,4900	0,550	260
Gelbe (und weisse) Mod.	gelbe Lösung 10,18 Grm. Eisessig	0,1405	0,240	224
		0,2307	0,390	226
		0,4740	0,750	242

Berechnetes Molekulargewicht = 252.

Diese Isomerie ist wahrscheinlich auf dieselben Ursachen zurückzuführen, wie diejenige der beiden von L. Gattermann[1]) beschriebenen Nitrirungsprodukte des p-Acettoluids von der Formel:



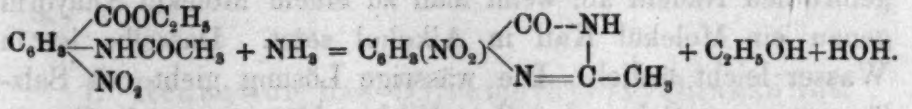
Auch dieser Körper, sowie die entsprechende Butyrylverbindung existirt in zwei Modificationen, einer farblosen und einer gelben. Allerdings sind die dort beschriebenen isomeren Modificationen leichter in einander überführbar, als die von mir dargestellten. Charakteristisch für diese neu gefundenen Isomeren scheint die Orthostellung der Acetylamidogruppe zur Nitrogruppe zu sein, da die dritten Substituenten (bei Gattermann eine Methylgruppe, bei mir eine Carboxäthylgruppe) zu den ersterwähnten Substituenten verschieden orientirt sind. Ich will hinzufügen, dass es mir trotz verschiedener dahin zielender

[1]) Ber. 23, 1733.

Versuche nicht gelungen ist, die Bildung zweier Modificationen des weiter unten beschriebenen m-Nitro-o-benzoylamidobenzoësäureesters zu beobachten. Die Entscheidung der Frage, ob es sich hier um eine chemische Isomerie handelt, bedarf noch weitgehender experimenteller Studien, welche ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit lagen. Vor allem ist zu untersuchen, ob es möglich ist, aus beiden Modificationen isomere Derivate zu gewinnen, sodann in wie weit eine Aenderung in der Stellung und Art der Substituenten von Belang ist. Diesbezügliche Arbeiten sind im Laboratorium von A. Weddige in Angriff genommen.

5. o-Nitro-β-Methyl-δ-oxychinazolin.

Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf den eben beschriebenen Acetylkörper entsteht nicht, wie man nach Weddige's Untersuchungen[1]) erwarten sollte, ein Oxychinazolinderivat, sondern unter Abspaltung der Acetylgruppe das Ammoniumsalz der entsprechenden Nitroamidobenzoësäure. Erhitzt man aber den Acetylkörper, gleichviel ob den weissen oder gelben, mit alkoholischem Ammoniak im Rohre auf ca. 170°, so verläuft die Reaction in der gewünschten Weise:



Es scheidet sich im Rohre ein meist schön krystallisirender brauner Körper aus, den man durch Abfiltriren von der dunkelrothen Reactionsflüssigkeit trennen kann. Die letztere enthält wiederum das oben erwähnte Ammoniumsalz in Lösung, wodurch die Ausbeute des braunen Körpers bedeutend herabgedrückt wird. Das gebildete Anhydrid ist in kaltem, wie heissem Wasser unlöslich, in heissem Alkohol nur sehr schwer löslich. Aether, Benzol und andere Lösungsmittel nehmen es gar nicht auf. Fein gepulvert kann man das Anhydrid durch anhaltendes Kochen in Alkohol zur Lösung bringen, woraus es beim Erkalten in weissen, sich leicht bräunenden Kryställchen abscheidet. Nach mehrfachem Umkrystallisiren schmilzt der Körper unter Zersetzung bei 264°.

[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 145.

0,1208 Grm. Substanz gaben bei 13° und 757 Mm. Druck 21,00 Ccm. N = 20,46 % N.

0,1254 Grm. Substanz gaben bei 10° und 755 Mm. Druck 21,4 Ccm. N = 20,30 % N.

0,3004 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung im geschlossenen Rohr 0,5819 Grm. CO_2 (= 52,81 % C) und 0,1020 Grm. H_2O (= 3,69 %).

	Berechnet:	Gefunden:
N	20,48	20,46 %
		20,30 „
C	52,69	52,81 „
H	3,41	3,69 „.

Salze des Nitroanhydrides.

Das Nitroanhydrid ist leicht löslich in Alkalien wie in Säuren. Doch liefert es mit Säuren keine Salze, die salzsaure Lösung wird von Platinchlorid nicht gefällt.

Das Ammoniumsalz des Nitroanhydrides existirt ebenfalls nicht; die ammoniakalische Lösung giebt beim Einengen und Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks das unveränderte Nitroanhydrid wieder ab. Man kann daher wässriges oder noch besser alkoholisches Ammoniak zum Umkrystallisiren des Anhydrides benutzen. — Das Kaliumsalz scheidet sich in feinen gelbrothen Nadeln ab, wenn man zu einem Molekül Anhydrid genau ein Molekül Kali in Alkohol setzt. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Salzlösungen von Schwermetallen Niederschläge, so mit Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Zinnchlorür, Eisenchlorid. Das Silbersalz, welches man am besten aus der ammoniakalischen Lösung des Anhydrides mit Silbernitrat fällt, wurde analysirt:

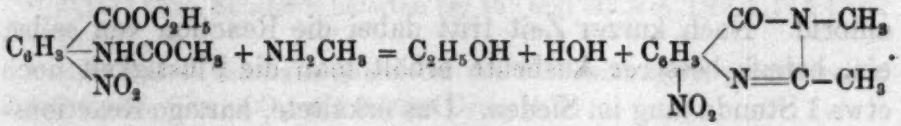
0,2482 Grm. des Salzes gaben 0,0855 Grm. metallisches Silber.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	34,61	34,42 %.

6. Methyläther des Nitroanhydrides.

Derselbe bildet sich, wenn man 1 Mol. Anhydrid, 1 Mol. Kali und 1 Mol. Jodmethyl in alkoholischer Lösung im Rohre auf 120° erhitzt. Die abgeschiedene krystallinische Verbindung wird nach dem Auswaschen mit Wasser aus wässrigem oder absolutem Alkohol mehrfach umkrystallisirt. Man erhält so

den Aether in feinen, weissen Nadeln, die sich leicht an der Oberfläche wenig bräunen und bei 175° schmelzen. Der Aether löst sich leicht in Säuren, schwer in Alkalien. Ist die für das Anhydrid mehrfach angegebene Formel richtig, so muss derselbe Aether bei der Einwirkung von Methylamin auf den Acetylkörper entstehen nach der Gleichung:



Die Reaction verläuft thatsächlich in der angedeuteten Weise im Rohre unter Druck bei 160°. Es sei noch besonders hervorgehoben, dass der gelbe Acetylkörper nach jeder der beiden vorher beschriebenen Methoden denselben Aether liefert.

0,2324 Grm. Substanz lieferten bei 12° und 755 Mm. Druck 38,0 Ccm. N = 19,28 %.

0,1202 Grm. Substanz lieferten bei 11° und 746 Mm. Druck 19,7 Ccm. N = 19,17 %.

	Berechnet:	Gefunden:	
N	19,18	19,28	19,17 %.

7. Reduction des Nitromethyloxychinazolins.

Die Reduction des Nitroanhydrides mit Zinn oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung geht schon in der Kälte unter ziemlicher Erwärmung vor sich und wird durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet. Die in der üblichen Weise mit Schwefelwasserstoff von Zinn befreite Base ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt dieselbe in farblosen, bei 230°—232° schmelzenden Nadeln, welche sich an der Luft leicht verfärben. Trotz der verschiedensten Versuche gelang es bis jetzt noch nicht, die letzten Spuren Zinn zu entziehen, so dass die bei der Analyse erhaltenen Werthe nicht vollkommen stimmen. Anwendung anderer Reductionsmittel führte nicht zum Ziele.

B. Einwirkung von Ammoniak auf m-Nitro-o-benzoylamidobenzoësäureester.

1. m-Nitro-o-benzoylamidobenzoësäureester.

Dieser Benzoylamidoester entsteht beim Erwärmen von m-Nitro-o-amidobenzoëester vom Schmelzp. 109° mit Benzoylchlorid. Nach kurzer Zeit tritt dabei die Reaction von selbst ein, behufs besserer Ausbeute erhält man die Flüssigkeit noch etwa 1 Stunde lang im Sieden. Das erkaltete, harzige Reactionsgemisch wird, um die durch Zersetzung entstandene Benzoësäure zu binden, mit einer Lösung von Natriumbicarbonat digerirt und sodann mit Eisessig aufgenommen. Die Eisessiglösung kocht man zur möglichsten Beseitigung der harzigen Beimengungen mehrere Stunden mit Thierkohle. Setzt man dann zu der stark eingeengten, noch heissen Eisessiglösung etwa das gleiche Volumen Wasser, so scheidet sich das Benzoylderivat in gelbweissen, unregelmässigen Krystallen ab. Die letzten, noch anhaftenden Spuren Eisessig werden durch längeres Stehen über Aetzkalk entfernt. Zur völligen Reinigung krystallisirt man den Körper noch aus Ligroïn um. Der Schmelzpunkt des reinen Derivates liegt bei 85,5°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Ligroïn.

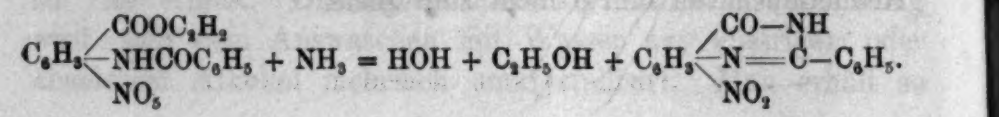
0,1250 Grm. Substanz ergaben bei 17° und 755 Mm. Druck 9,8 Ccm. N = 9,05 %.

0,1564 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3499 Grm. CO_2 (= 61,02 % C) und 0,0638 Grm. H_2O (= 4,53 % H).

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,92	9,05 %
C	61,14	61,02 „
H	4,46	4,53 „ .

2. Nitrophenyloxychinazolin.

Das soeben beschriebene Benzoylderivat wird im Rohre mit alkoholischem Ammoniak auf 160° erhitzt. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:



Das abgeschiedene Chinazolinderivat wird aus alkoholischem Ammoniak umkrystallisirt. Die ausgeschiedenen feinen, weissen Krystallnadeln schmelzen bis 250° nicht. In Bezug auf Löslichkeit gleicht dieses Benzoylanhydrid vollständig dem oben beschriebenen Acetylanhydrid.

0,1563 Grm. Substanz gaben bei 17° und 759 Mm. Druck 21,2 Ccm. N = 15,72 %.

0,1442 Grm. Substanz lieferten bei 19° und 743 Mm. Druck 18,8 Ccm. N = 16,01 % N.

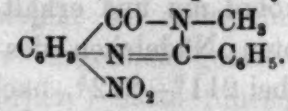
0,2002 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung im geschlossenen Rohre 0,4615 Grm. CO_2 und 0,0634 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,72	15,72 % / 16,01 „
C	62,92	62,81 „
H	3,37	3,52 „.

Salze des Nitrobenzoylanhydrides.

Das Nitrophenyloxychinazolin löst sich nur in sehr concentrirten Säuren und fällt schon beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Auch in Alkalien und Ammoniak ist dieses Anhydrid etwas schwerer löslich als das Nitroacetylanhydrid. Aus der wässrigen neutralen Lösung des Alkalisalzes fällen Silbernitrat, Zinnchlorür, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid voluminöse, in heissem und kaltem Wasser unlösliche Niederschläge.

3. Methyläther des Nitrophenyloxychinazolin:



Erhitzt man das unter 1 beschriebene Benzoylderivat mit alkoholischem Methylamin im Rohre auf 160°, so erhält man den Methyläther. Man krystallisirt denselben aus Alkohol um und erhält ihn so in sehr feinen, weissen, bei 138° schmelzenden Nädelchen.

0,1816 Grm. Substanz gaben bei 13° und 745 Mm. Druck 23,5 Ccm. N = 14,85 %.

0,1067 Grm. Substanz gaben bei 17° und 746 Mm. Druck 14,0 Ccm. N = 14,94 %.

	Berechnet:	Gefunden:	
N	14,94	14,85	14,94 %.

C. Einwirkung von Ammoniak auf salzsauren o-Diazobenzoësäureester.

Im Anschluss an die bisher beschriebenen Versuche studirte ich die Einwirkung von Ammoniak auf o-Diazobenzoësäureester. Die Umsetzung geht leicht von Statten und führt bei Anwendung von salzsaurem o-Diazobenzoësäureester zu dem von Finger[1]) auf anderem Wege gewonnenen Benzazimid. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$o\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\N{=}NCl\end{cases} + NH_3 = HCl + C_2H_5OH + C_6H_4\begin{cases}CO{-}NH\\N{=}N\end{cases}.$$

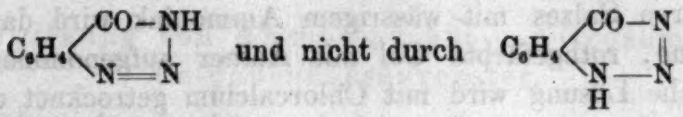
Die Versuche waren folgende: den als Ausgangsmaterial benutzten o-Amidobenzoësäureäthylester $\left(o\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NH_2\end{cases}\right)$ gewann ich nach den bekannten Baeyer'schen und Kolbe'schen Methoden, vom Indigblau ausgehend. Behufs Diazotirung löst man den Ester in Salzsäure zu einer klaren Flüssigkeit und versetzt unter den dabei üblichen Vorsichtsmassregeln mit wässriger Lösung von Natriumnitrit. Das so gebildete Diazoprodukt wird nicht erst isolirt, sondern die saure Lösung direct unter Kühlen mit wässrigem Ammoniak bis zur Neutralisation versetzt. Nach dem Verjagen des Ammoniaks scheiden sich beim Erkalten braun gefärbte, schmutzige Nadeln ab, die man absaugt und mit Wasser auswäscht. Man krystallisirt dieselben aus Wasser oder Alkohol um und erhält nunmehr die weissen, schwach rosa gefärbten Nädelchen des reinen Benzazimids. Dieselben schmelzen bei 211°—212°, nachdem schon bei 200° eine Bräunung der Substanz eingetreten ist.

0,1879 Grm. Substanz gaben bei 16,5° und 750 Mm. Druck 46,5 Ccm. N = 28,34 %.

	Berechnet:	Gefunden:
N	28,57	28,34 %.

Die von Finger angegebenen Eigenschaften des Benzazimids[2]) konnte ich vollständig bestätigen. Diese Synthese kann als ein neuer Beweis dafür angesehen werden, dass die Constitution dieses Azimides durch die Formel

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 430 ff. [2]) Das. 37, 431 ff.

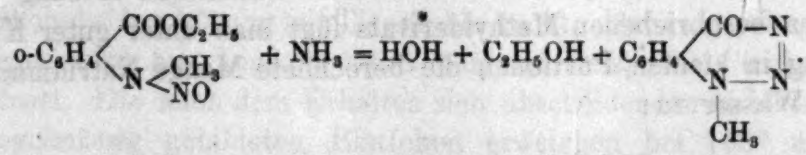
 und nicht durch

ausgedrückt werden muss.

Von erhöhtem Interesse musste die Anwendung dieser Reaction auf den von mir früher benutzten m-Nitro-o-amidobenzoësäureester (Schmelzp. 109°) sein, weil sie die Aussicht eröffnete, auf diesem Wege zu einem Nitrobenzazimid zu gelangen. Der Versuch scheiterte an dem zu wenig basischen Charakter des Nitroäthers. Es zeigte sich, dass die kleinen Mengen des Aethers, welche concentrirte Salzsäure und Eisessig in der Kälte zu lösen vermochten, nur zum allergeringsten Theile von Natriumnitrit diazotirt wurden.

D. Einwirkung von Ammoniak auf o-Nitrosomethylamidobenzoësäureester.

Es liess sich erwarten, dass Ammoniak auch mit Amidoäthern, welche die Nitrosogruppe enthalten, unter Ausscheidung von Wasser und Alkohol zur Ringbildung Veranlassung geben würde nach der Gleichung:



Die Reaction, welche bei Anwendung von Anthraniläther zu dem von Finger vergeblich gesuchten, dem Methylbenzazimid isomeren Körper[2]) hätte führen müssen, verlief nicht in der gehofften Weise. Die in dieser Richtung angestellten Versuche waren folgende:

1. Darstellung von o-Methylamidobenzoësäureäthylester.

Anthranilsäureester wird mit der berechneten Menge Jodmethyl und wenig Alkohol im Rohre auf 120° erhitzt. Nach dem Verjagen des Alkohols und Zerstören des gebildeten jodwasser-

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 440 ff.

stoffsauren Salzes mit wässrigem Ammoniak wird das abgeschiedene, rothgefärbte Oel mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether verdampft. Das zurückbleibende Oel wird wiederholt der Destillation unterworfen und geht in der Nähe von 270° über. Es zeigt einen charakteristischen, vom Anthranilsäureester sehr verschiedenen Geruch.

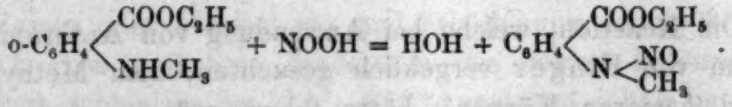
0,1757 Grm. des Oeles gaben bei 17° und 756 Mm. Druck 11,8 Ccm. N = 7,75 %.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,82	7,75 %.

Der gebildete Methylamidoester enthält unbedingt noch Spuren unveränderten Anthranilsäureesters. Eine vollständige Reindarstellung desselben durch Reduction seines weiter unten beschriebenen Nitrosoderivates gelang nicht, da bei der Reduction offenbar zugleich auch Zersetzung sttattgefunden hatte.

2. Darstellung von o-Nitrosomethylamidobenzoësäureester.

Zu der nicht allzu concentrirten salzsauren Lösung des eben beschriebenen Methylderivats fügt man unter guter Kühlung in kleinen Portionen die berechnete Menge Natriumnitrit in Wasser zu:



Das Nitrosamin scheidet sich schon während der Reaction als Oel ab. Es wird aus der noch sauren Lösung mit Aether extrahirt und hinterbleibt nach dem Verjagen des Aethers als ein dickflüssiges Oel. Eine Reinigung desselben behufs Analyse gelang nicht, da sich das Oel bei einem Destillationsversuche zersetzte und auch nicht zum Erstarren zu bringen war. Der Eintritt der Nitrosylgruppe konnte durch die Liebermann'sche Farbenreaction nachgewiesen werden, welche das Oel in ausgezeichneter Weise giebt.

3. Einwirkung von Ammoniak auf o-Nitrosomethylamidobenzoësäureester.

Erhitzt man das Nitrosoderivat mit wässrigem Ammoniak im Rohre auf 140°—150°, so bilden sich in geringerer Menge o-Nitrosomethylamidobenzamid, zum grösseren Theile die noch unbekannte o-Methylamidobenzoësäure. Die erste Verbindung scheidet sich schon im Rohre in glänzenden Krystallblättchen ab, die man aus Wasser umkrystallisiren kann. Im Schmelzröhrchen erweicht die Substanz gegen 145° und ist bei 149° völlig geschmolzen; wenig darüber hinaus tritt vollkommene Zersetzung ein. Auch im übrigen stimmen die Eigenschaften vollkommen mit dem von Finger beschriebenen Nitrosomethylamidobenzamid überein. Die Reaction verlief also hierbei ohne Wasserabspaltung:

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\N<\begin{matrix}CH_3\\NO\end{matrix}\end{cases} + NH_3 = C_2H_5OH + C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\N<\begin{matrix}CH_3\\NO\end{matrix}\end{cases}.$$

Die zweite isolirte Verbindung ist ein durch die Wirkung des Wassers gebildetes Zersetzungsprodukt. Man gewinnt dieselbe, wenn man die nach dem Abfiltriren der Krystallblättchen hinterbleibende Mutterlauge eindampft und den Rück- in alkoholischer Lösung mit Thierkohle kocht. Der so gereinigte Körper wird aus Ligroïn (etwa vom Schmelzp. 90°) umkrystallisirt. Die nach dem Erkalten sich abscheidenden farblosen, unregelmässig gebildeten Blättchen erweichen bei 165° und sind bei 170° geschmolzen. Kurz oberhalb seines Schmelzpunktes zersetzt sich der Körper. Wie die unten angeführte Analyse zeigt, hat sich o-Methylamidobenzoësäure gebildet nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\N<\begin{matrix}CH_3\\NO\end{matrix}\end{cases} + 2HOH = C_2H_5OH + NOOH + C_6H_4\begin{cases}COOH\\NHCH_3\end{cases}.$$

0,2202 Grm. Substanz gaben bei 18° und 752 Mm. Druck 18 Cem. N = 9,34 %.

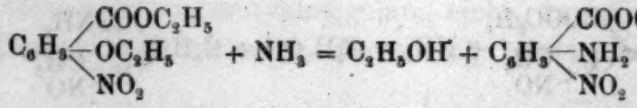
0,1192 Grm. Substanz gaben 0,2773 Grm. CO_2 und 0,0651 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,26	9,34 %
C	63,57	63,45 „
H	5,96	6,07 „ .

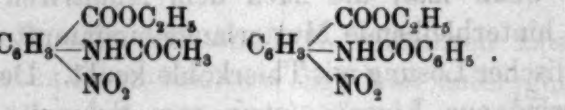
Eigenschaften: Die gebildete Säure ist in Alkohol, Benzol, Chloroform schon in der Kälte löslich. Petroläther, Ligroïn und Wasser sind Krystallisationsmittel. In Säuren und Alkalien ist sie zwar löslich, doch hinterlassen diese Lösungen beim Eindampfen keine Salze, sondern Zersetzungsprodukte. Kurz vor ihrem Schmelzpunkt sublimirt die Säure in weissen Nadeln von demselben Schmelzpunkt. Es sei erwähnt, dass die entsprechende o-Aethylamidobenzoësäure aus Chinolinäthylbromid dargestellt worden ist.[1])

Zusammenstellung der Resultate.

1. Der Diäthyläther der Metanitroorthooxybenzoësäure giebt mit alkoholischem Ammoniak kein Diamid, sondern den Amidoäther.



2. Acetylchlorid und Benzoylchlorid führen diesen Amidoäther in den Acetyl-, resp. Benzoylamidoester über, in



3. Der m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäureester wurde in zwei Modificationen erhalten.

4. Alkoholisches Ammoniak verwandelt den m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäureester, sowie das entsprechende Benzoylderivat in Nitrooxymethyl-, resp. Nitrooxyphenylchinazolin, Methylamin in die entsprechenden Methyläther.

5. Salzsaurer o-Diazobenzoësäureester bildet mit Ammoniak Benzazimid.

6. Einwirkung von Ammoniak auf o-Nitrosomethylamidobenzoësäureester führt nicht zur Anhydrisirung und Ringbildung.

---

[1]) Crämer, Inaug.-Dissert., Freiburg 1884.

V. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf nitrirte Oxybenzoësäureäther;

von

Paul Thieme.

In Bd. 195, S. 37 der Annalen der Chemie bespricht Hübner die Einwirkung von Ammoniak auf (v-)m-Nitrosalicylsäurediäthyläther, $C_6H_3.\underset{1}{COOC_2H_5}.\underset{2}{OC_2H_5}.\underset{3}{NO_2}$, und beschreibt das dabei entstehende Produkt, einen gelben, bei 109° schmelzenden Körper, als das Amid $C_6H_3\underset{1}{CONH_2}.\underset{2}{NH_2}.\underset{3}{NO_2}$, ohne jedoch die Zusammensetzung durch eine Analyse zu stützen.

Bei Wiederholung dieser Versuche, welche vor einiger Zeit von Zacharias im Laboratorium von A. Weddige angestellt wurden[1]), zeigte sich, dass der gebildete Körper nicht das angebliche Nitroamidobenzamid, sondern der Nitroamidobenzoësäureäthylester war, dass also bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Nitrosalicylsäurediäthyläther nur das Aethoxyl des Kernes und nicht auch dasjenige des Carboxyls ausgetreten war. Diese Beobachtung wurde die Veranlassung zu vorliegender Untersuchung, durch welche festgestellt werden sollte, ob das Verhalten des Alkyls im Carboxyl von anderen Nitrooxybenzoësäuren durch die Stellung des Nitryls bedingt werde.

Zur Untersuchung gelangten die m-Nitro- und m-Dinitro-p-oxybenzoësäure, die o-Nitro- und p-Nitro-m-oxybenzoësäure und die (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäure.

Da sich bei Anwendung von wässrigem und alkoholischem Ammoniak Verschiedenheiten zeigten, wurden parallele Versuche mit beiden Lösungen vorgenommen. Um zu sehen, ob ein substituirtes Ammoniak analoge Umsetzungen wie das Ammoniak bewirkt, wurde als solches das Methylamin mit in den Kreis der Untersuchung gezogen.

---

[1]) Vergl. die vorangehende Abhandlung.

Versuche ähnlicher Richtung wurden bereits früher von Salkowsky[1]) angestellt. Sein Material waren mehrfach nitrirte und methoxyl- oder äthoxylsubstituirte Abkömmlinge des Benzols und der Benzoësäure. — Salkowsky gelangte in Bezug auf die Derivate der Benzoësäure zu folgendem Schluss: „Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bleiben bei denjenigen Körpern, welche auch in der Carboxylgruppe Alkoholreste enthalten, diese letzteren unangegriffen, während das wässrige Ammoniak wenigstens einem Theil der Verbindung das in der Seitenkette befindliche Oxalkyl entzieht, welches dann jedoch nie durch Amid, sondern stets durch Ammonium ersetzt wird."

Die Resultate meiner Untersuchungen stimmen mit obiger Angabe nicht in allen Fällen überein und zeigen, dass das Verhalten des Alkyls im Kern und im Carboxyl von der Stellung des Nitryls abhängig ist.

Ausserdem wurden bei der Ausführung vorliegender Versuche eine Reihe bisher unbekannter Abkömmlinge der Benzoësäure gewonnen und bequeme Darstellungsmethoden zur Bildung derselben aufgefunden.

Die als Ausgangsmaterial dienenden Oxybenzoësäuren wurden mir in liebenswürdigster Weise von Hrn. Dr. Kolbe, Radebeul, zur Verfügung gestellt.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sei hier erwähnt, dass das alkoholische Ammoniak als 12,5 procent., das wässrige als 25 procent., das Methylamin als alkoholische, 33 procent. Lösung Anwendung fand.

I. Abkömmlinge der Paraoxybenzoësäure.

Die zur Verarbeitung benutzte Paraoxybenzoësäure war ein weisses, krystallinisches Pulver, welches bei 208° schmolz.

Durch Erhitzen von 1 Theil der Säure mit $1^1/_2$ Theilen conc. Schwefelsäure und 3 Theilen absoluten Alkohols im Wasserbad am Rückflusskühler wurde der Aethylester in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Er bildet geruchlose, bei 115° schmelzende, derbe, rhombische Krystalle.

---

[1]) Ber. 4, 2.

Graebe, sowie Barth stellten den Ester mittelst Salzsäuregas dar; ersterer beschreibt denselben als einen bei 112,5° schmelzenden Körper mit schwach ätherischem Geruch, letzterer giebt den Schmelzpunkt 113° an.

m-Nitro-p-oxybenzoësäureäthylester,

$$C_6H_3 . \underset{1}{COOC_2H_5} . \underset{3}{NO_2} . \underset{4}{OH}.$$

Barth stellte bereits einen Nitroparaoxybenzoësäureäthylester dar, ohne jedoch Angaben über die Stellung des Nitryls, den Schmelzpunkt und die Eigenschaften zu veröffentlichen.

Nach der Vorschrift von Barth[1]) wurden 100 Grm. Paraoxybenzoësäureäthylester mit 100 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40 und 600 Grm. Wasser so lange gelinde erwärmt, bis eine gleichmässig flüssige, braune Masse entstanden war. Beim Erkalten erstarrte dieselbe zu einem bräunlichrothen Krystallkuchen.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schön hellrothe, prismatische Krystalle erhalten, welche der gewünschte Nitrooxybenzoësäureester waren.

Letzterer schmilzt constant bei 69°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser.

Stickstoffbestimmung:

1. 0,2371 Grm. Substanz gaben bei 15° und 757 Mm. Barometerstand 14,06 Ccm. Stickstoff = 6,88 %.

2. 0,1960 Grm. Substanz gaben bei 14° und 754 Mm. Barometerstand 11,5 Ccm. Stickstoff = 6,84 %.

	Berechnet für $C_9H_9O_5N$:	Gefunden: 1.	2.
N	6,63	6,88	6,84 %.

Durch Verseifen des Esters mit Kalihydrat, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde eine Nitrooxybenzoësäure erhalten, welche mit der von Griess[2]) dargestellten Säure $C_6H_3 . \underset{1}{COOH} . \underset{3}{NO_2} . \underset{4}{OH}$ identisch war. Sie bildete fast weisse, feine Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 185° lag.

[1]) Z. Ch. **1866**, 647.

[2]) Ber. **20**, 408 und **5**, 856.

Wiederholt vorgenommene Versuche, durch Einwirkung von Ammoniak auf obigen Ester ein Nitrooxybenzamid zu gewinnen, blieben ohne Erfolg. 8 bis 16 stündiges Erhitzen des Esters mit alkoholischem Ammoniak im Rohre auf 180° lieferten Ammonsalze des Esters, aus deren wässriger Lösung derselbe durch Salzsäure unverändert wieder abgeschieden wurde.

Der nicht nitrirte Ester giebt bei gleicher Behandlung mit alkoholischem Ammoniak kein Ammonsalz, sondern bleibt unverändert. Mit wässrigem Ammoniak entsteht das p-Oxybenzamid.[1]) Sonach ist die leichte Bildung von Ammonsalzen beim Nitrooxyester dem acidificirenden Einfluss des Nitryls zuzuschreiben.

Beim Einschliessen des Nitrooxyesters mit starkem wässrigem Ammoniak und Erhitzen auf 145° entstanden in der Hauptsache Ammonsalze der m-Nitro-p-oxybenzoësäure.

Bei höheren Temperaturen fand immer Abspaltung des Carboxyls statt. Das Produkt erwies sich nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen als Orthonitrophenol.

m-Nitro-p-oxybenzoësäureäthyläthersäureäthylester.

m-Nitro-p-oxybenzoësäurediäthyläther,

$$C_6H_3 . \underset{1}{COOC_2H_5} . \underset{3}{NO_2} . \underset{4}{OC_2H_5}.$$

Zunächst wurde das Kaliumsalz des Nitrooxybenzoësäureäthylesters dargestellt. Eine heisse, conc. Lösung des Esters in absolutem Alkohol wurde mit der berechneten Menge kohlensauren Kalis, in möglichst wenig Wasser gelöst, versetzt.

Das Kaliumsalz schied sich sofort als krystallinischer, gelber Brei ab. Er wurde abgesaugt, abgepresst, gut getrocknet und mit der berechneten Menge Bromäthyl und wenig absolutem Alkohol in Röhren eingeschlossen 10 Stunden auf 130° – 140° erhitzt. Höhere Temperaturen sind nicht anzuwenden, da hierbei Abspaltung des Carboxyls stattfindet.

Die Röhren müssen, da sie unter ziemlichem Druck stehen, vorsichtig geöffnet werden. Der Inhalt wurde mehrfach mit

[1]) Hartmann, Dies. Journ. [2] **16**, 50.

heissem absolutem Alkohol ausgezogen, aus welchem bald der Diäthyläther in langen Nadeln auskrystallisirte.

$$C_6H_3 . COOC_2H_5 . NO_2 . OK + BrC_2H_5 =$$
$$KBr + C_6H_3 . COOC_2H_5 . NO_2 . OC_2H_5.$$

Die Ausbeute betrug ca. 60%. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol stellte er fast farblose, glänzende Nadeln oder Blättchen dar. Er schmilzt bei 64°, ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwerer in Eisessig und conc. Salzsäure.

Analyse:

0,3042 Grm. Substanz gaben bei 14° und 748 Mm. Druck 16,05 Ccm. Stickstoff = 6,10 %.

0,1192 Grm. Substanz gaben 0,2406 Grm. CO_2 und 0,0624 Grm. H_2O

	Ber. f. $C_{11}H_{13}O_5N$:			Gefunden:
C_{11}	132	55,23 %	C	55,06 %
H_{13}	13	5,45 „	H	5,62 „
N	14	5,85 „	N	6,10 „.
O_5	80	33,47 „		
		100,00 %		

Einwirkung von Ammoniak auf den m-Nitro-p-oxybenzoësäurediäthyläther.

Der Diäther wurde zunächst mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak eingeschlossen und die Röhren 8 Stunden auf 130°—140° erhitzt. Das Umsetzungsprodukt war neben geringen Spuren von Ammonsalzen der

m-Nitro-p-amidobenzoësäureäthylester,

$$C_6H_3 . \underset{1}{COOC_2H_5} . \underset{5}{NO_2} . \underset{4}{NH_2},$$

in fast quantitativer Ausbeute. Höhere Temperaturen und längeres Erhitzen der Röhren gaben dasselbe Produkt.

Der Nitroamidoester krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln, welche bei 136° schmelzen. Er ist leicht löslich in kalter conc. Salzsäure und Schwefelsäure, ohne mit diesen Salze zu bilden.

Schon bei niederer Temperatur sublimirt er in feinen, langen Nadeln.

0,2056 Grm. Substanz gaben bei 9° und 761 Mm. Barometerstand 23,1 Ccm. Stickstoff = 13,53 %.

	Ber. f. $C_9H_{10}O_4N_2$:	Gefunden:
N	13,33	13,53 %.

Zum Beweis, dass der vorliegende Körper der m-Nitro-p-amidobenzoësäureäthylester und nicht der isomere Körper, das m-Nitro-p-äthoxylbenzamid, sei, wurde er verseift. Nach längerem Kochen mit Barythydrat löste er sich ohne Ammoniakentwicklung auf. Es hatte sich das Baryumsalz der Nitroamidobenzoësäure gebildet, aus welchem die Säure durch Salzsäure ausgeschieden wurde. Aus Alkohol krystallisirte sie in röthlichgelben, dünnen Nädelchen. Durch Schmelzpunkt, 280° bis 281°, und Eigenschaften erwies sie sich mit der von Griess[1]) und von Salkowsky[2]) auf anderem Wege erhaltenen m-Nitro-p-amidobenzoësäure identisch.

0,1663 Grm. der Säure gaben bei 22° und 755 Mm. Druck 23,25 Ccm. Stickstoff = 15,7 %.

	Ber. für $C_7H_6O_6N_2$:	Gefunden:
N	15,3	15,7 %.

Wurde der Diäther mit starkem, wässrigem Ammoniak unter gleichen Bedingungen, wie vorher mit alkoholischem, behandelt, so entstanden Lösungen von nitroamidobenzoësaurem Ammoniak. Das Ammoniak wirkte also in alkoholischer Lösung auf die Aethoxylgruppe im Kern sehr leicht ein, während das Aethoxyl im Carboxyl unangegriffen blieb.

$$C_6H_3 . COOC_2H_5 . NO_2 . OC_2H_5 + NH_3 =$$
$$HO . C_2H_5 + C_6H_3 . COOC_2H_5 . NO_2 . NH_2.$$

In wässriger Lösung wirkte es analog der vorigen Reaction auf den Kern amidirend, auf die Estergruppe aber gleichzeitig verseifend.

$$C_6H_3 . COOC_2H_5 . NO_2 . OC_2H_5 + 2NH_3 + HOH =$$
$$C_6H_3 . COONH_4 . NO_2 . NH_2 + 2HO . C_2H_5.$$

Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf m-Nitro-p-amidobenzoësäureäthylester.

Bei der Behandlung des m-Nitro-p-oxydiäthers mit wässrigem Ammoniak hatten sich direct nur einmal Spuren von Amid gebildet. Ueberraschend war es daher, dass bei mehr-

[1]) Ber. 5, 855.
[2]) Ann. Chem. 173, 53.

stündigem Erhitzen des Nitroamidoesters mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak

m-Nitro-p-amidobenzamid,

$$C_6H_3 . \underset{1}{CONH_2} . \underset{3}{NO_2} . \underset{4}{NH_2},$$

und zwar in einer Ausbeute von 35% gebildet wurde. Der übrige Theil des Esters war zu Ammonsalzen verseift worden. Die Trennung wurde mit Wasser von 50°—60° vorgenommen; hierin lösten sich die Ammonsalze sehr leicht, während das Amid ungelöst blieb. Nach längerem Auswaschen mit lauwarmem Wasser wurde es aus siedend heissem Wasser umkrystallisirt. Es scheidet sich beim Erkalten rasch in langen, verfilzten, gelben Nadeln ab.

Das Nitroamidobenzamid schmilzt bei 226° unter Zersetzung. Es ist löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Eisessig, schwerer in Aether und Chloroform, kaum in Benzol. Von warmer conc. Salzsäure wird es aufgenommen, krystallisirt aber unverändert wieder aus, bildet also kein salzsaures Salz

Schon bei niedriger Temperatur sublimirt es in feinen Nädelchen. Von kohlensauren Alkalien wird es beim Erhitzen, von Aetzalkalien schon langsam in der Kälte unter Ammoniakentwicklung und Bildung nitroamidobenzoësaurer Salze gelöst.

0,1109 Grm. des Amides gaben bei 21° und 759 Mm. Barometer stand 22,5 Ccm. Stickstoff = 23,07 %

0,1664 Grm. Substanz gaben 0,2824 Grm. CO_2 und 0,0638 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_7H_7N_3O_3$;			Gefunden:
C_2	84	46,41 %	C	46,27 %
H_7	7	3,87 „	H	4,19 „
N_3	42	23,20 „	N	23,07 „.
O_3	48	26,52 „		
		100,00 %		

Um das Verhalten des Nitroamidoesters gegen Ammoniak nach Einführung eines Säureradicals in die Amidogruppe zu untersuchen, wurde das Acetylderivat, der

m-Nitro-p-acetamidobenzoësäureäthylester,

$$C_6H_3 . \underset{1}{COOC_2H_5} . \underset{3}{NO_2} . \underset{4}{NH . COCH_3},$$

dargestellt. Nitroamidoester wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler bis zur Vollendung der Reaction gelinde erhitzt. Das überschüssige

Acetylchlorid wurde auf dem Wasserbade verjagt, und der neue Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet fast weisse, verfilzte, lange Nadeln, die bei 95°—96° schmelzen und leicht unverändert sublimiren. Gegen Lösungsmittel verhält er sich wie der Nitroamidoester.

0,1862 Grm. Substanz gaben bei 11° und 755 Mm. Druck 18,10 Ccm. Stickstoff = 11,51 %.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_5N_2$:	Gefunden:
N	11,11	11,51 %.

Erwähnt sei hier, dass die Isomerieverhältnisse, welche Gattermann bei ähnlichen Körpern mit analoger Stellung, z. B. bei dem Nitro-p-acettoluid, $C_6H_3 . \underset{1}{CH_3} . \underset{3}{NO_2} . \underset{4}{NHCOCH_3}$, gefunden hat, und auf welche er erst neuerdings[1]) wieder aufmerksam macht, nicht beobachtet werden konnten.

Wurde der Nitroacetylamidoester mit alkoholischem Ammoniak auf verschiedene Temperaturen (bis 180°—190°) erhitzt, so wurde stets der Nitroamidoester regenerirt. Er war leicht durch Schmelzpunkt und Analyse als solcher zu erkennen. Der dabei entstandene Essigäther war am Geruch deutlich wahrzunehmen.

0,1926 Grm. Substanz gaben bei 19° und 745 Mm. Druck 22,65 Ccm. Stickstoff = 13,2 %.

	Ber. f. Nitroamidobenzoësäureäthylester $C_9H_{10}O_4N_2$:	Gefunden:
N	13,3	13,2 %.

Der Acetylamidoester liefert mit wässrigem Ammoniak bei analoger Behandlung Ammonsalze der Nitroamidobenzoësäure. Bei beiden Versuchen wurde also das Essigsäureradical wieder abgespalten.

Einwirkung von Methylamin auf m-Nitro-p-oxybenzoësäurediäthyläther.

Wurde der Diäther mit 2 Molekülen Methylamin (in 33 procent. alkoholischer Lösung) eingeschlossen, so war schon bei gewöhnlicher Temperatur eine schwache Reaction wahrzunehmen. Bei vierstündigem Erhitzen der Röhren auf 130°

[1]) Ber. 23, 1733.

bis 140° war die Umsetzung vollständig. Die Röhren waren nach dem Erkalten mit schönen, orangegelben, derben, prismatischen Krystallen angefüllt, die sich, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, durch die Analyse als

m-Nitro-p-methylamidobenzoësäureäthylester,

$C_6H_3COOC_2H_5 . NO_2 . NHCH_3$, erwiesen.
(1) (3) (4)

Dasselbe Produkt wurde erhalten bei längerem Erhitzen und höherer Temperatur. Der Ester schmilzt bei 100°, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und conc. Salzsäure.

0,1965 Grm. des Esters gaben bei 20° und 755 Mm. Barometerstand 21,7 Ccm. Stickstoff = 12,54 %.

0,2225 Grm. des Esters gaben 0,4355 Grm. CO_2 und 0,1104 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_4$:			Gefunden:
C_{10}	120	53,56 %	C	53,39 %
H_{12}	12	5,36 „	H	5,48 „
N_2	28	12,51 „	N	12,54 „.
O_4	64	28,57 „		
		100,00 %		

Das methylsubstituirte Ammoniak tauschte also analog dem alkoholischen nur das Aethoxyl des Benzolkerns aus, das des Carboxyls blieb unangegriffen.

Weitere Bestätigung der angegebenen Constitution obigen Körpers wurde durch die aus ihm dargestellte Säure erbracht.

Die Verseifung des Esters geht mit Barythydrat ziemlich schwer vor sich, leichter mit Kalilauge. Aus den Salzlösungen wurde durch Salzsäure die

m-Nitro-p-methylamidobenzoësäure,

$C_6H_3 . COOH . NO_2 . NHCH_3$,
(1) (3) (4)

gefällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte sie in schwach gelbgefärbten Nadeln, die bei 295° unter Zersetzung schmolzen. In kochendem Wasser ist sie nur schwer löslich; sie krystallisirt hieraus in mikroskopisch kleinen, zu büscheligen Aggregaten vereinigten Nädelchen.

0,1868 Grm. der Säure gaben bei 23° und 754 Mm. Barometerstand 23,7 Ccm. Stickstoff = 14,18 %.

	Ber. für $C_8H_8O_4N_2$:	Gefunden:
N	14,28	14,18 %.

Die Salze der Säure krystallisiren gut. Die Kaliumsalzlösung giebt mit Eisensulfat einen schön dunkelgrünen Niederschlag, mit Kupfersulfat einen hellmoosgrünen und mit Silbernitrat einen sehr voluminösen, hellziegelrothen Niederschlag.

Das für die Analyse bestimmte Silbersalz wurde aus der noch schwach ammoniakalischen Ammonsalzlösung mit Silbernitrat gefällt.

0,4090 Grm. des bei 105° getrockneten Silbersalzes ergaben nach dem Glühen im Tiegel bis zum constantem Gewicht 0,1460 Grm. metallisches Silber = 35,64 %.

	Ber. f. $C_8H_7O_4N_2Ag$:	Gefunden:
Ag	35,64	35,64 %.

m-Dinitro-p-oxybenzoësäureäther und Einwirkung von Ammoniak auf dieselben.

Der m-Dinitro-p-oxybenzoësäureäthylester,

$$C_6H_2\underset{1}{.}COOC_2H_5\underset{3}{.}NO_2\underset{4}{.}OH\underset{5}{.}NO_2,$$

wurde in guter Ausbeute erhalten durch Behandlung von 30 Grm. Mononitroester mit einem Gemisch von 140 Grm. Salpetersäure (1,40 spec. Gew.) und 160 Grm. Schwefelsäure. Der Ester wurde in die Salpetersäure eingetragen und dann portionenweise die Schwefelsäure zugesetzt.

Nach zweitägigem Stehen wurde das Ganze in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Dinitrooxyester abgesaugt, mit Wasser mehrmals gewaschen und abgepresst. Aus Alkohol umkrystallisirt bildete er centimeterlange, derbe, gelbe Nadeln, welche bei 87° schmolzen und mit dem von Salkowsky[1]) auf anderem Wege dargestellten Körper identisch waren. Er lieferte beim Verseifen die m-Dinitro-p-oxybenzoësäure von 237° Fp.

Die Einwirkung von Ammoniak auf den Ester war analog der auf den Mononitroester. Dinitrobenzamid wurde nicht erhalten. Alkoholisches Ammoniak bildete vorherrschend Ammonsalz des Esters; wässriges Ammoniak verseifte, sodass neben schmierigen Produkten Ammonsalze der Dinitrooxybenzoësäure entstanden.

[1]) Ann. Chem. **163**, 50.

m-Dinitro-p-oxybenzoësäureäthyläthersäure-äthylester = m-Dinitro-p-oxybenzoësäurediäthyläther,

$$C_6H_2 . \underset{1}{COOC_2H_5} . \underset{3}{NO_2} . \underset{4}{OC_2H_5} . \underset{5}{NO_2}.$$

Die Darstellung desselben analog der des Mononitrodiäthers wollte bei wiederholten Versuchen nicht gelingen, so dass zu der von Salkowsky[1]) angeführten Methode mittelst des Silbersalzes des Esters und Jodäthyl übergegangen werden musste. So wurde der Diäther in weissen Nädelchen von Schmelzp. 56° erhalten.

Beim Uebergiessen des Diäthers mit alkoholischem Ammoniak fand sofort die Reaction statt. Es entstand eine schön fuchsinrothe Lösung, die sich beim ruhigen Stehen erst nach einiger Zeit, beim Schütteln aber sehr bald entfärbte. Dabei schied sich ein gelber Körper krystallinisch ab, welcher sich als m-Dinitro-p-amidobenzoësäureäthylester erwies.

$$(C_6H_2 . \underset{1}{COOC_2H_5} . \underset{3}{NO_2} . \underset{4}{NH_2} . \underset{5}{NO_2}).$$

Er bildete, aus Alkohol umkrystallisirt, citronengelbe, speckig glänzende Blättchen oder Täfelchen, deren Schmelzp., 114°, und Eigenschaften mit dem von Salkowsky[2]) dargestellten Körper übereinstimmten.

Durch Erhitzen des Diäthers mit alkoholischem Ammoniak auf 130° wurde dasselbe Produkt erhalten. Mit wässrigem Ammoniak entstand bei 130°—140° dinitroamidoamidobenzoësaures Ammon; die daraus gewonnene Säure hatte den von Salkowsky für die m-Dinitro-p-amidobenzoësäure angegebenen Schmelzp. 259°.

II. Abkömmlinge der Metoxybenzoësäure.

Die Nitrirung der Metoxybenzoësäure wurde nach der von Griess[3]) angegebenen Methode vorgenommen. Die Trennung der gebildeten drei isomeren Mononitrosäuren mittelst ihrer Baryumsalze ist äusserst umständlich und sehr zeitraubend. Obwohl ich mit einer grösseren Menge von m-Oxybenzoësäure arbeitete, gelang es doch nur zwei der isomeren Säuren rein zu erhalten, die eine in ziemlich reichlicher, die andere nur in

[1]) Ann. Chem. 163, 48. [2]) Das. 163, 48.
[3]) Ber. 20, 1.

geringer Menge. Mit letzterer konnten daher nur die für die Arbeit wichtigsten Untersuchungen vorgenommen werden.

p-Nitro-m-oxybenzoësäure,

$C_6H_3.\underset{1}{COOH}.\underset{3}{OH}.\underset{4}{NO_2}$,

von Griess als β-Oxynitrobenzoësäure bezeichnet, ist wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser noch am leichtesten rein zu erhalten. Die Ausbeute betrug 30% der in Arbeit genommenen Metoxybenzoësäure. Zuerst stellte sie ziegelrothe Blättchen dar, erhielt aber durch Kochen mit Thierkohle die von Griess[1]) angegebene messinggelbe Farbe und schmolz bei 229°—230°.

p-Nitro-m-oxybenzoësäureäthylester,

$C_6H_3.\underset{1}{COOC_2H_5}.\underset{3}{OH}.\underset{4}{NO_2}$.

Aus 50 Grm. obiger Säure wurde durch Kochen mit conc. Schwefelsäure und absolutem Alkohol der Aethylester dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute betrug 42 Grm.

Er krystallisirt in starken, gelblichen, prismatischen Nadeln, die bei 84° schmelzen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse:

0,2041 Grm. des Esters lieferten bei 13° und 747 Mm. Barometerstand 11,90 Ccm. Stickstoff = 6,77 %.

0,1942 Grm. des Esters gaben 0,3629 Grm. CO_2 und 0,0784 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_9H_9O_5N$:			Gefunden:
C_9	108	51,18 %	C	50,96 %
H_9	9	4,27 „	H	4,48 „
N	14	6,63 „	N	6,77 „
O_5	80	37,92 „		
		100,00 %		

Durch Erhitzen des Esters mit Ammoniak konnte kein Nitrooxybenzamid erhalten werden. Mit alkoholischem Ammoniak entstanden bei höherer Temperatur Ammonsalze des Esters, mit wässrigem Ammoniak Salze der p-Nitro-m-oxybenzoësäure.

---

[1]) Ber. 20, 1 u. 5.

p-Nitro-m-oxybenzoësäureäthyläthersäureäthylester = p-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther,

$$C_6H_3 . \underset{1}{COOC_2H_5} . \underset{3}{OC_2H_5} . \underset{4}{NO_2}.$$

Dieser Diäther wurde analog demjenigen der p-Oxybenzoësäure aus dem Kaliumsalz des Esters und Bromäthyl dargestellt. Die Ausbeute betrug 70%. Er krystallisirt in rein weissen, prismatischen Nadeln, schmilzt bei 60°—61°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und conc. Salzsäure.

0,2258 Grm. Substanz gaben bei 18° und 756 Mm. Barometerstand 12,1 Ccm. Stickstoff = 6,15%.

0,2644 Grm. Substanz gaben bei 18° und 759 Mm. Barometerstand 14,2 Ccm. Stickstoff = 6,18%.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_5N$:	Gefunden: 1.	2.
N	5,85	6,15	6,18%

Einwirkung von Ammoniak auf den p-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther.

Die Einwirkung von Ammoniak auf diesen Diäther verlief anders als bei seinen Isomeren der Para- und Orthoreihe. Es scheint also hier die Parastellung des Nitryls zum Carboxyläthyl von Einfluss zu sein.

Bei achtstündigem Erhitzen auf 130°—140° wirkte alkoholisches Ammoniak nicht ein, während bei 180° Umsetzung erfolgte. Das Aethoxyl im Kern blieb in diesem Falle unangegriffen, während dasjenige des Carboxyls durch Amid ersetzt wurde. Der gebildete Körper war:

p-Nitro-m-äthoxylbenzamid,

$$C_6H_3 . \underset{1}{CONH_2} . \underset{3}{OC_2H_5} . \underset{4}{NO_2}.$$

Es krystallisirte aus dem Röhreninhalt langsam in goldgelben Nadeln oder schwach perlmutterglänzenden Blättchen, welche noch mit Diäther verunreinigt sind. Beim Behandeln des Gemenges mit kaltem Aether bleibt das Amid ungelöst und ist daher leicht rein zu erhalten. Es schmilzt bei 202°. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem nur schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten sofort in sehr feinen Nädelchen wieder aus. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig,

conc. Salzsäure, schwer in kaltem Aether und Benzol. Beim Erwärmen mit Alkalien entweicht Ammoniak.

1. 0,1456 Grm. Substanz gaben bei 15° und 748 Mm. Barometerstand 17,05 Ccm. Stickstoff = 13,49 %.

2. 0,1172 Grm. Substanz gaben bei 14° und 742 Mm. Barometerstand 13,90 Ccm. Stickstoff = 13,53 %.

0,1649 Grm. Substanz gaben 0,0744 Grm. H_2O und 0,3091 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_2$:		Gefunden:	1.	2.
C_9	108	51,42 %	C	51,13 %	—
H_{10}	10	4,76 „	H	4,85 „	—
N_2	28	13,33 „	N	13,49 „	13,53 %.
O_4	64	30,49 „			
		100,00 %			

Weitere Bestätigung der angegebenen Constitution wurde durch die Verseifung erbracht. Das Nitrooxyäthylbenzamid wurde längere Zeit mit Barythydrat gekocht. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich die

p-Nitro-m-oxäthylbenzoësäure

= p-Nitro-m-oxybenzoësäureäthyläthersäure,

$C_6H_3 . COOH . OC_2H_5 . NO_2$, aus.

Aus Alkohol krystallisirte sie in schwach gelblichen Nädelchen, die bei 216,5° schmolzen. Sie ist in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und Aether.

Dieselbe Säure wurde durch Verseifen des Diäthers mit 1 Mol. alkoholischer Kalilauge und Fällen mit Salzsäure erhalten.

1. 0,2394 Grm. der Säure gaben bei 18° und 748 Mm. Barometerstand 14,4 Ccm. Stickstoff = 6,82 %.

2. 0,1658 Grm. Säure gaben bei 15° und 745 Mm. Barometerstand 10,10 Ccm. Stickstoff = 7,02 %.

	Berechnet für $C_9H_9O_5N$:	Gefunden: 1.	2.
N	6,64	6,82	7,02 %.

Beim Erhitzen des p-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläthers mit wässrigem Ammoniak, unter gleichen Bedingungen wie mit alkoholischem, entstand kein Amid, sondern es bildeten sich Ammonsalze der

p-Nitro-m-amidobenzoësäure.

Es wurde also hier das Aethoxyl im Kern gegen Amid ausgetauscht, dasjenige im Carboxyl verseift.

Das überschüssige Ammoniak wurde verjagt, und die Säure $C_6H_3.\underset{1}{COOH}.\underset{3}{NH_2}.\underset{4}{NO_2}$ mit Salzsäure abgeschieden. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildete sie schön ziegelrothe Blättchen, welche bei 290° unter vollständiger Zersetzung schmolzen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.[1])

0,1043 Grm. der Säure gaben bei 17,5° und 755 Mm. Druck 14,10 Ccm. Stickstoff = 15,50 %.

	Ber. für $C_7H_6O_4N_2$:	Gefunden:
N	15,38	15,50 %.

p-Nitro-m-amidobenzoësäureäthylester,

$C_6H_3.\underset{1}{COOC_2H_5}.\underset{3}{NH_2}.\underset{4}{NO_2}$.

Aus der neutralen Ammonsalzlösung der p-Nitro-m-amidobenzoësäure wurde durch salpetersaures Silber das Silbersalz gefällt. Durch Erhitzen des gut getrockneten Salzes mit Jodäthyl auf 100° resultirte der Ester. Er krystallisirt in schönen, gelbrothen Nadeln von 139° Fp. Säure und Ester sind identisch mit den von Kayser[1]) auf anderem Wege dargestellten Körpern.

Einwirkung von Ammoniak auf p-Nitro-m-amidobenzoësäureäthylester.

Durch zehnstündiges Erhitzen des Nitroamidoesters mit alkoholischem Ammoniak auf 160°—170° entstand

p-Nitro-m-amidobenzamid,

$C_6H_3.\underset{1}{CONH_2}.\underset{3}{NH_2}.\underset{4}{NO_2}$.

Dem Amid war noch unveränderter Ester beigemischt, von welchem es durch öfteres Auswaschen mit kaltem Aether befreit wurde. In siedendem Wasser gelöst, scheidet es sich beim Erkalten rasch in röthlichgelben, zarten Nadeln ab. Es schmilzt bei 231°—232°, ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig und conc. Salzsäure. Mit letzterer bildet es aber keine salzsaure Verbindung.

0,0874 Grm. Substanz gaben bei 9° und 749 Mm. Druck 17,8 Ccm. Stickstoff = 23,07 %.

	Ber. für $C_7H_7O_3N_3$:	Gefunden:
N	23,20	23,07 %.

[1]) Kayser, Ber. 18, 2.

Einwirkung von Methylamin auf p-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther.

Der Diäther wurde mit 2 Mol. Methylamin acht Stunden auf 120°—130° erhitzt. Nach dem Erkalten waren die Röhren mit schön dunkelrothen, derben, prismatischen Krystallen angefüllt. Bei der Umsetzung waren beide Aethoxyle gegen Methylamid ausgetauscht worden. Wie die Untersuchung zeigte, war das Produkt

p-Nitro-m-methylamidobenzmethylamid,

$$C_6H_3(^1)CONHCH_3(^3)NHCH_3(^4)NO_2.$$

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war dasselbe rein und schmolz bei 194°. Aus heissem Wasser krystallisirt es in langen, dünnen Nadeln. In kaltem Wasser, Benzol und Aether ist es wenig löslich, leichter in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig. Von conc. Salzsäure wird es sehr leicht aufgenommen, krystallisirt aber beim Einengen unverändert wieder aus, bildet also keine salzsaure Verbindung.

0,2414 Grm. Substanz gaben bei 19° und 754 Mm. Quecksilberstand 42,3 Ccm Stickstoff = 20,00 %.

0,1830 Grm. Substanz gaben 0,3454 Grm. CO_2 und 0,0904 Grm. H_2O.

Ber. für $C_9H_{11}O_3N_3$:			Gefunden:	
C_9	108	51,67 %	C	51,48 %
H_{11}	11	5,26 „	H	5,46 „
N_3	42	20,09 „	N	20,00 „
O_3	48	22,88 „		
		100,00 %		

p-Nitro-m-methylamidobenzoësäure,

$$C_6H_3(^1)COOH(^3)NHCH_3(^4)NO_2.$$

Durch Barythydrat wurde das Nitromethylbenzmethylamid nur schwer, leichter durch Kalihydrat verseift. Dabei entweicht Methylamin.

Durch Zusatz von Salzsäure wurde die Methylamidosäure aus den Salzlösungen abgeschieden.

Aus Alkohol krystallisirt sie in prächtig rothen, glänzenden, rhombischen Täfelchen und Säulen. Beim Erhitzen tritt bei 250° Bräunung, bei 268° vollständige Zersetzung ein. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser und

conc. Salzsäure. Ihr Kaliumsalz krystallisirt in langen, dünnen, dunkelorangerothen, zu sternförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln.

0,1676 Grm. der Säure gaben bei 21° und 751 Mm. Quecksilberstand 21,20 Ccm. Stickstoff = 14,23 %.

	Ber. für $C_8H_8O_4N_2$:	Gefunden:
N	14,28	14,23 %.

Die zweite Nitrometoxybenzoësäure, welche durch Trennung der Baryumsalze erhalten wurde, ist die

(v-)o-Nitro-m-oxybenzoësäure,

$$C_6H_3\overset{1}{.}COOH\overset{2}{.}NO_2\overset{3}{.}OH + H_2O.$$

Ihr Baryumsalz ist am leichtesten löslich und bleibt bei der Trennung der Isomeren in der letzten Mutterlauge. Griess bezeichnet diese Säure als γ-Oxynitrobenzoësäure.

Zur Reinigung wurde sie öfters in das Baryumsalz übergeführt und aus diesem wieder durch Schwefelsäure abgeschieden, schliesslich mit Thierkohle gekocht und mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute war sehr gering, sie betrug ca. 7 % der angewandten Metoxybenzoësäure.

Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt in schwach gelblichen Prismen, schmilzt wasserfrei bei 178° und hat einen intensiv süssen Geschmack.[1])

Der (v-)o-Nitro-m-oxybenzoësäureäthylester,

$$C_6H_3\overset{1}{.}COOC_2H_5\overset{2}{.}NO_2\overset{3}{.}OH,$$

wurde aus obiger Säure ebenfalls durch Kochen mit Schwefelsäure und absolutem Alkohol erhalten. Er ist in Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich aus demselben langsam in säulenförmigen Krystallen ab. Gegen die üblichen Lösungsmittel verhält er sich wie seine Isomeren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 124°.

0,2377 Grm. Substanz gaben bei 15° und 758 Mm. Druck 13,8 Ccm. Stickstoff = 6,78 %.

	Ber. für $C_7H_5O_3N$:	Gefunden:
N	6,63	6,78 %.

[1]) Griess, Ber. 20, 1.

Auch bei diesem Ester gelang es weder durch alkoholisches noch wässriges Ammoniak ein Nitrooxybenzamid zu erhalten.

(v-)o-Nitro-m-oxybenzoësäureäthyläthersäureäthylester = o-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther,

$$C_6H_3 . \underset{1}{COOC_2H_5} . \underset{2}{NO_2} . \underset{3}{OC_2H_5}.$$

Die Darstellung war die bei den Isomeren angeführte.

In Alkohol ist er leicht löslich und krystallisirt daraus in fast farblosen Nadeln, bei langsamem Ausscheiden in massiven, prismatischen Säulen oder Tafeln.

Er schmilzt bei 53°—54°.

0,1572 Grm. Substanz gaben bei 20° und 743 Mm. Druck 8,7 Ccm. Stickstoff = 6,18 %.

	Ber. für $C_{11}H_{13}O_5N$:	Gefunden:
N	5,85	6,18 %.

Einwirkung von Ammoniak auf den (v-)o-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther.

Gegen alkoholisches Ammoniak war dieser Diäther beständig; Temperaturen bis 180° bewirkten keinerlei Umsetzung.

Bei Anwendung von wässrigem Ammoniak war bei 150° Umsetzung erfolgt. Aus der eingeengten gelblichen Lösung schieden sich auf Zusatz von Salzsäure langsam schwach gelbliche, prismatische Krystalle ab. Sie wurden aus warmem Wasser umkrystallisirt, enthielten Krystallwasser und schmolzen bei 131°, krystallwasserfrei bei 177°—178°.

0,1860 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben bei 8° und 758 Mm. Druck 12,05 Ccm. Stickstoff = 7,83 %.

	Ber. f. Nitrooxybenzoësäure $C_7O_5H_5N$:	Gefunden:
N	7,64	7,83 %.

Die Eigenschaften und Stickstoffbestimmungen dieses Körpers berechtigen wohl zu der Annahme, dass er (v-)o-Nitro-m-oxybenzoësäure sei. Sonach hätte das wässrige Ammoniak auf beide Oxäthylgruppen, welche in diesem Falle beide in der Orthostellung zum Nitryl stehen, verseifend gewirkt. Leider reichte die so kostbare Substanz nicht aus, die Thatsache noch durch eine Kohlenwasserstoffanalyse zu bestätigen und weitere Versuche vorzunehmen.

III. Abkömmlinge der Orthooxybenzoësäure.

Für diese Versuchsreihe wurde die (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäure benutzt. Sie hatte den von Hübner angegebenen Schmelzp. 228°.

Der (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäureäthylester wurde aus obiger Säure ebenfalls mittelst Alkohol und Schwefelsäure mit sehr guter Ausbeute dargestellt. Er schmolz bei 96°.

Wurde der Ester mit alkoholischem Ammoniak acht Stunden auf 130°—140° erhitzt, so bildete sich das Ammoniumsalz des m-Nitro-o-oxybenzamids. Salzsäure fällte aus der Lösung des letzteren das

(a-)m-Nitro-o-oxybenzamid.

Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Es waren lange, weisse Nadeln, deren Schmelzp. 225° und Eigenschaften dem von Hübner[1]) dargestellten Körper entsprachen.

Mit wässrigem Ammoniak entstanden in der Hauptsache Ammonsalze der (v-)m-Nitro-o-oxybenzoësäure.

(a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäureäthyläthersäureäthylester = m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther,

$$C_6H_3 . \underset{1}{COOC_2H_5} . \underset{2}{OC_2H_5} . \underset{5}{NO_2}.$$

Der Diäther wurde in analoger Weise wie der p-Oxybenzoësäurediäther erhalten. Die Ausbeute betrug 70 %. Da er meistentheils noch mit Monoester verunreinigt ist, so wurde er mehrmals mit lauwarmer Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildete er fast farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 68° schmolzen.

Hübner stellte diesen Körper durch Fällen der mit 2 Mol. Natron versetzten Lösung von Nitrosalicylsäure mit salpetersaurem Silber und Behandeln des Niederschlages mit Aethyljodid dar. Er giebt den Schmelzp. 98° (?) an.

0,2937 Grm. Substanz gaben bei 9° und 767 Mm. Druck 14,4 Ccm. Stickstoff = 5,95 %.

	Ber. für $C_{11}H_{13}O_5N$:	Gefunden:
N	5,85	5,95 %.

[1]) Ann. Chem. 195, 11.

Einwirkung von Ammoniak auf den (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther.

Wurde der Diäther mit alkoholischem Ammoniak sechs Stunden im Rohre auf 130°—140° erhitzt, so setzte er sich glatt in

(a-)m-Nitro-o-amidobenzoësäureäthylester,

$$C_6H_3.\underset{1}{COOC_2H_5}.\underset{2}{NH_2}.\underset{5}{NO_2},$$

und Alkohol um. Höhere Temperatur und längeres Erhitzen hatten denselben Erfolg. Der Amidoester schmilzt bei 145°. Er krystallisirt in zarten, gelben Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und conc. Salzsäure, unlöslich in Wasser. Er sublimirt schon bei niederer Temperatur in verfilzten Nadeln.

0,2127 Grm. Substanz gaben bei 19° und 755 Mm. Barometerstand 24,8 Ccm. Stickstoff = 13,32 %.

0,2246 Grm. Substanz gaben 0,4226 Grm. CO_2 und 0,0958 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_4$:			Gefunden:
C_9	108	51,42 %	C	51,33 %
H_{10}	10	4,76 „	H	4,76 „
N_2	28	13,33 „	N	13,32 „
O_4	64	30,49 „		
		100,00 %		

Um die Constitution des Esters aufzuklären, wurde die Säure isolirt. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in dünnen, gelben Nadeln von 263° Schmelzp. Sie war identisch mit der (a-)m-Nitro-o-amidobenzoësäure von Hübner, Griess und Rahlis.

0,1588 Grm. der Säure gaben 21,7 Ccm. Stickstoff = 15,61 %. Das Stickstoffvolumen wurde bei 21,5° und 752 Mm. Druck notirt.

	Ber. für $C_7H_6O_4N_2$:	Gefunden:
N	15,38	15,61 %.

Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther verläuft analog der auf den m-Nitro-p-oxybenzoësäurediäthyläther.

Es wird nur das Aethoxyl im Kern gegen Amid ausgetauscht, das Aethoxyl im Carboxyl bleibt unangegriffen. Gleiche Verhältnisse gelten auch für die Einwirkung von wässrigem

Ammoniak; es entstehen in beiden Fällen Ammonsalze der betreffenden Nitroamidobenzoësäuren. Von um so grösserem Interesse ist daher das abweichende Verhalten des (a-)m-Nitro-o-amidobenzoësäureäthylesters gegen wässriges Ammoniak. Während beim Abkömmling der Parareihe Amidbildung eintrat, fand im vorliegenden Fall nur Ersatz des Aethoxyls im Carboxyl durch die Ammonium- nicht aber durch die Amidgruppe statt. Hübner hält den bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther entstehenden Körper auch in diesem Falle fälschlicher Weise für das (a-)m-Nitro-o-amidobenzamid (vergleiche Einleitung), während es thatsächlich Nitroamidoester ist. Angaben Hübner's über Analysen und Eigenschaften dieses Körpers fehlen auch hier.[1])

Das (a-)m-Nitro-o-amidobenzamid ist später von Kolbe durch Erwärmen von Nitroanthranilcarbonsäure mit Ammoniak dargestellt worden.[2])

Einwirkung von Methylamin auf (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther.

Wurde der Diäther mit der auf den Eintritt von 2 Mol. berechneten Menge Methylamin im geschlossenen Rohr acht Stunden auf 150° erhitzt, so bestand der Röhreninhalt nach dem Erkalten aus einer gelben, krystallinischen Masse, die sich als ein Gemisch zweier Körper erwies. Durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether und kochendem Wasser und mehrfaches Umkrystallisiren liessen sich der Nitromethylamidobenzoësäureäthylester und das Nitromethylamidobenzmethylamid von einander trennen. Bei Wasserbadtemperatur fand nicht vollständige Umsetzung statt; ein Theil des Diäthers blieb unverändert.

Durch mehrfache Versuche stellte sich heraus, dass bei einer Temperatur von 120°—125° auch bei Ueberschuss von Methylamin lediglich

(a-)m-Nitro-o-methylamidobenzoësäureäthylester,

$$C_6H_3^{1}.COOC_2H_5.NHCH_3^{2}.NO_2^{5}$$

[1]) Ann. Chem. **195**, 21.

[2]) Dies. Journ. [2] **30**, 479.

gebildet wurde. Das überschüssige Methylamin wurde auf dem Wasserbade verjagt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol war der Körper schon analysenrein. Er krystallisirt in schönen, grünlichgelben, dünnen Nadeln und schmilzt bei 103°. Von Alkohol und Aether wird er leicht gelöst, schwerer von heissem Wasser, Eisessig und Salzsäure. Er sublimirt in verfilzten, dünnen Nadeln.

0,1849 Grm. Substanz gaben bei 16° und 758 Mm. Druck 20,1 Ccm. Stickstoff = 12,58 %.

0,1908 Grm. Substanz gaben 0,3757 Grm. CO_2 und 0,0934 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_4$:			Gefunden:
C	120	53,56 %	C	53,61 %
H_{12}	12	5,36 „	H	5,39 „
N_2	28	12,51 „	N	12,58 „
O_4	64	28,57 „		
		100,00 %		

Die Stellung des Methylamids in vorliegendem Körper ergiebt sich aus der durch Verseifen desselben erhaltenen Säure, der

(a-)m-Nitro-o-methylamidobenzoësäure,

$$C_6H_3\underset{1}{COOH}.\underset{2}{NHCH_3}.\underset{5}{NO_2}.$$

Die Verseifung gelingt mit Barythydrat nur bei sehr langem Kochen, mit Kalilauge leichter. Durch Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, stellte sie kleine, hellgelbe, rhombische, perlmutterglänzende Täfelchen dar. Sie schmilzt bei 259° unter Zersetzung. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, schwerer in heissem Wasser, kaum in kaltem.

0,1499 Grm. der Säure gaben bei 18° und 760 Mm. Barometerstand 18,6 Ccm. Stickstoff = 14,34 %.

	Ber. für $C_8H_8O_4N_2$:	Gefunden:
N	14,29	14,34 %.

(a-)m-Nitro-o-methylamidobenzmethylamid,

$$C_6H_3.\underset{1}{CONHCH_3}.\underset{2}{NHCH_3}.\underset{5}{NO_2}.$$

Wurde der m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther mit alkoholischem Methylamin auf 180° acht Stunden erhitzt, so bestand das gebildete Produkt fast ausschliesslich aus m-Nitro-o-methylamidobenzmethylamid.

Spuren anhängenden Esters wurden durch Ausziehen mit Aether entfernt. Aus noch heisser, wässriger Lösung krystallisirt das Amid in goldgelben, langen, dünnen Nadeln. Es schmilzt bei 204°, ist schwer löslich in Aether und heissem Wasser, leichter in Alkohol und conc. Salzsäure, ohne mit letzterer Salze zu bilden. Es sublimirt in feinen Nadeln.

0,1666 Grm. Substanz gaben bei 17° und 756 Mm. Druck 28,8 Ccm. Stickstoff = 19,96 %.

	Ber. für $C_9H_{11}O_3N_3$:	Gefunden:
N	20,09	19,96 %.

(a-)m-Nitro-o-acetamidobenzoësäureäthylester,
$C_6H_3 . COOC_2H_5 . NH . COCH_3 . NO_2$.
1 2 5

Analog dem Abkömmling der p-Oxybenzoësäure stellte ich diesen Körper durch zweistündiges gelindes Erhitzen des m-Nitro-o-amidobenzoësäureäthylesters mit etwas mehr als dem berechneten Acetylchlorid dar. Die Reaction ging sehr leicht vor sich. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war der Acetylamidoester analysenrein und schmolz bei 153°. Er krystallisirt in ziemlich starken, fast farblosen, langen Nadeln, ist unlöslich in Wasser und concentrirter kalter Salzsäure, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig.

0,1436 Grm. Substanz gaben bei 23° und 753 Mm. Barometerstand 14,3 Ccm. Stickstoff = 11,11 %.

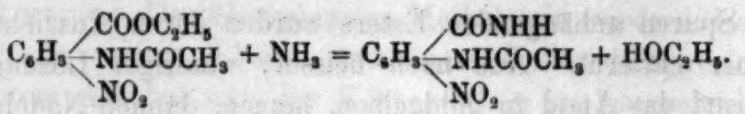
	Ber. für $C_{11}H_{12}O_5N_2$:	Gefunden:
N	11,11	11,11 %.

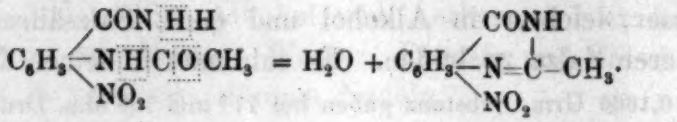
Einwirkung von Ammoniak auf (a-)m-Nitro-o-acetamidobenzoësäureäthylester.

Wurde das Acetylderivat mit alkoholischem Ammoniak acht Stunden am besten auf 170° erhitzt, so trat Umsetzung ein. Es entstanden ca. 40 % eines anhydrischen Körpers, daneben wurde durch theilweise Abspaltung des Acetyls Nitroamidoester regenerirt.

In Formeln ausgedrückt waren folgende Umsetzungen nebenander erfolgt:

1. $C_6H_3 . COOC_2H_5 . NHCOCH_3 . NO_2 + xNH_3 + C_2H_5OH$
$= C_6H_3 . COOC_2H_5 . NH_2 . NO_2 + C_2H_5O . COCH_3 + xNH_3$.

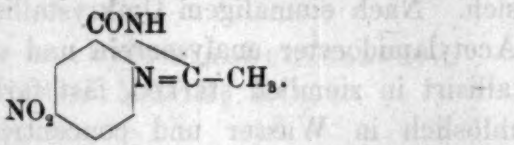
2. 

3. 

Die dem Nitroprodukt zu Grunde liegende Substanz, das Anhydro acet-o-amidobenzamid, ist zuerst von Weddige,[1]) welcher auch über seine Constitution Ausführlicheres berichtet, dargestellt worden.

Nach der von Weddige eingeführten Bezeichnung ist der von mir dargestellte Körper

m-Nitro-β-Methyl-δ-Oxychinazolin
= (a-)m-Nitro-anhydroacetyl-o-amidobenzamid =



Die Trennung des Chinazolins vom regenerirten Amidoester wurde zunächst durch Lösen in viel Alkohol bewirkt. Das Chinazolin krystallisirt zuerst aus. Zur weiteren Reinigung wurde es mehrfach mit kaltem Aether behandelt, da von diesem nur der Amidoester leicht aufgenommen wird. Sodann wurde die alkoholische Lösung mit Thierkohle gekocht; aus der erkalteten Lösung setzt sich das Chinazolin in reinem Zustande ab. Auch aus wässriger ammoniakalischer Lösung krystallisirt es leicht aus. Die Ausbeute beträgt 40 %; sie gestaltet sich aber noch bedeutend günstiger, da ja der zurückgebildete Amidoester leicht acetylirt und wieder in den Versuch eingeführt werden kann.

0,1486 Grm. Substanz, bei 105° getrocknet, gaben bei 18° und 752 Mm. Barometerstand = 27,05 Ccm. Stickstoff = 20,76 %.

0,2283 Grm. Substanz gaben 0,4416 Grm. CO_2 und 0,0833 Grm. H_2O.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 145.

		Ber. für $C_9H_7O_3N_3$:		Gefunden:
C_9	128	52,68 %	C	52,69 %
H_7	7	3,42 „	H	3,64 „
N_3	42	20,49 „	N	20,67 „
O_3	48	23,41 „		
		100,00 %		

Eigenschaften und Salze des m-Nitroanhydro-acetyl-o-amidobenzamids.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt bei ca. 230° eine schwache Bräunung, die bis 280° zunimmt. Auf dem Platinblech schmilzt es. Es krystallisirt aus verschiedenen Lösungsmitteln in charakteristischen Krystallformen. So scheidet es sich aus Alkohol in kleinen, fast weissen, gut ausgebildeten, polygonal begrenzten, vier- und sechsseitigen Täfelchen ab. In siedendem Wasser gelöst, setzt es sich schon bei geringem Abkühlen in kleinen, nadelförmigen bis prismatischen, meist zu Aggregaten vereinigten, fast weissen Krystallen fest an die Wandungen des Gefässes an. Aus der wässrigen ammoniakalischen Lösung krystallisirt es beim langsamen Verdunsten des Ammoniaks in eigenartigen, dendritisch verzweigten, zu Aggregaten vereinigten Formen.

In Aether und kaltem Wasser ist es kaum löslich, in Benzol gar nicht. 0,1 Grm. des Anhydrids brauchen ungefähr 80 Grm. siedendes Wasser zur Lösung. Es hat völlig den Charakter einer schwachen organischen Säure.

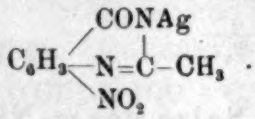
Das Kaliumsalz krystallisirt in hellgelben Warzen. Das Ammoniumsalz ist nicht beständig. Das Nitroanhydrid löst sich in ammoniakalischem Wasser leicht mit gelber Farbe; in dem Maasse aber, wie das Ammoniak verdampft, fällt auch das Anhydrid unverändert aus.

Die neutrale Kaliumsalzlösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, voluminösen Niederschlag, mit Silbernitrat einen ebenfalls sehr voluminösen, zuerst fast farblosen, später weiss werdenden Niederschlag. Mit Kupfersulfat giebt es einen schön hellgrünen, mit Eisenchlorid einen gelblichweissen und mit Eisensulfat einen hellrothbraunen Niederschlag.

Von conc. Salzsäure wird es beim Erwärmen aufgenommen, krystallisirt aber nach kurzer Zeit unverändert aus; bildet also kein salzsaures Salz.

Silberbestimmung:

Aus der Kaliumsalzlösung wurde durch Fällen mit salpetersaurem Silber das Silbersalz erhalten =



0,1966 Grm. des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0677 Grm. Ag = 34,68 %.

	Ber. für $C_9H_6O_3N_3Ag$:	Gefunden:
Ag	34,62	34,68 %.

Dehoff hat unlängst ein Nitro-anhydroacetyl-o-amidobenzamid und seinen Methyläther durch Nitriren der zuerst von Weddige[1]) beschriebenen β-Methyl-δ-oxychinazolinkörper dargestellt; es gelang ihm aber nicht, die Stellung des Nitryls festzustellen.

Das von mir dargestellte Nitroanhydrid und sein weiter unten beschriebener Methyläther stimmen in Schmelzpunkten und hauptsächlichen Eigenschaften mit den Dehoff'schen Angaben überein, so dass die Annahme der Identität beider Körper wohl berechtigt ist. Hierdurch würde aber die Stellung des Nitryls im Dehoff'schen Anhydrid bestimmt sein.

Die geringen Abweichungen zwischen meinen Erfahrungen und den Angaben Dehoff's liegen vielleicht nur in einem Beobachtungsfehler des Letzteren. Dehoff giebt an, dass nach dem Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks das Ammonsalz des Nitroanhydrids hinterbliebe, welches in heissem Wasser sehr schwer löslich sei. Der auf dieselbe Weise von mir erhaltene Körper war nicht das Ammonsalz, sondern das unveränderte Nitroanhydrid, nur in einer anderen Krystallform. Die Analyse und sein Verhalten bestätigten dies. Dehoff hat nun in der vermeintlichen Ammonsalzlösung durch verschiedene Metallsalze keine Niederschläge erhalten. Es erklärt sich dies durch die Annahme, dass er nicht mit einer wirklichen Ammonsalzlösung, sondern mit einer sehr schwachen, wässrigen Lösung des reinen Nitroanhydrids operirte.

Das Ammonsalz des m-Nitroanhydroacetyl-o-amidobenzamids existirt nur in wässriger Lösung bei Ueberschuss von

[1]) Dies. Journ. [2] **42**, 346.

Ammoniak. Die neutrale Kaliumsalzlösung gab, wie schon oben erwähnt, Fällungen mit verschiedenen Metallsalzen.

Auch durch Erhitzen des m-Nitro-o-acetamidobenzoësäureäthylesters mit wässrigem Ammoniak auf 170° wurde m-Nitroanhydro-acetyl-o-amidobenzamid gebildet. Die Ausbeute stand jedoch hinter der mit alkoholischem Ammoniak erzielten weit zurück, da der grösste Theil des Esters unter Abspaltung von Acetyl und Aethoxyl zu nitroamidobenzoësaurem Ammon verseift wurde.

Einwirkung von Methylamin auf (a-)m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäureäthylester.

Wurde das Acetylderivat mit der berechneten Menge Methylamin im Rohre auf 130° einige Stunden erhitzt, so entstand durch eine der vorigen analoge Reaction der

Methyläther des (a-)m-Nitroanhydroacetyl-o-amidobenzamids.

1. $$C_6H_3\begin{cases}COOC_2H_5\\NHCOCH_3\\NO_2\end{cases} + NH_2CH_3 = C_2H_5OH + C_6H_3\begin{cases}CONH.CH_3\\NH.COCH_3\\NO_2\end{cases}.$$

2. $$C_6H_3\begin{cases}CONHCH_3\\NHCOCH_3\\NO_2\end{cases} = H_2O + C_6H_3\begin{cases}CON-CH_3\\N=C-CH_3\\NO_2\end{cases}.$$

Nach der von Weddige angenommenen Bezeichnung würde er (a-)m-Nitro-β-γ-Dimethyl-δ-oxychinazolin sein. Die Ausbeute war fast quantitativ. Nach dem Kochen mit Thierkohle krystallisirte er aus Alkohol in fast farblosen, spitzen, meist zu Gruppen vereinigten Nadeln. Sie schmelzen bei 165°, lösen sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in heissem Wasser.

0,1883 Grm. Substanz gaben bei 20° und 753 Mm. Barometerstand 31,05 Ccm. Stickstoff = 18,73 %.

	Ber. für $C_{10}H_9O_3N_3$:	Gefunden:
N	18,72	18,73 %.

Der Methyläther bildet sich auch durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl auf 100°. In kurzer Zeit ist die Umsetzung erfolgt.

Um das Verhalten des Ammoniaks gegen einen zweifach substituirten Nitroamidobenzoësäureester kennen zu lernen, wurde der

(a-)m-Nitro-o-acetylmethylamidobenzoësäureäthylester,

$$C_6H_3 . \underset{1}{COOC_2H_5} . N\begin{matrix}CH_3\\ \underset{2}{COCH_3}\end{matrix} . \underset{5}{NO_2},$$

dargestellt.

m-Nitro-o-methylamidobenzoësäureäthylester wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler zwei Stunden gelinde erwärmt, sodann das überschüssige Acetylchlorid verjagt.

Es restirte eine wenig gelbliche, syrupartige Masse, aus welcher sich nach einigen Tagen fast farblose, massive, säulen- oder tafelförmige Krystalle des gewünschten Körpers ausschieden. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether schmolz der Ester bei 66°. In kaltem Wasser ist er kaum löslich, leichter in heissem und in Alkohol. Von conc. Salzsäure wird er leicht aufgenommen und bildet damit eine salzsaure Verbindung. Dieselbe ist äusserst hygroskopisch und giebt beim Erwärmen die Salzsäure vollständig ab. Wegen der leichten Zersetzbarkeit war es unmöglich das Chlor in derselben zu bestimmen. Die salzsaure Lösung des Acetylderivates schied auf Zusatz von Platinchlorid schön hellrothe Nadeln des Platindoppelsalzes ab. Auch dieses war sehr unbeständig.

0,1684 Grm. des Acetylderivates gaben bei 13° und 743 Mm. Barometerstand 15,6 Ccm. Stickstoff = 10,69 %.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_5N_2$:	Gefunden:
N	10,53	10,69 %.

Wurde der (a-)m-Nitro-o-acetylmethylamidobenzoësäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak auf 130°—140° erhitzt, so spaltete sich das Acetyl ab. Das entstandene Produkt war Essigäther und Nitromethylamidoester.

Wässriges Ammoniak nahm auch die Acetylgruppe heraus und bildete nitromethylamidobenzoësaures Ammonium.

$$C_6H_3\begin{matrix}COOC_2H_5\\ -N<\begin{matrix}CH_3\\ COCH_3\end{matrix}\\ NO_2\end{matrix} + 2NH_3 + 2H_2O = CH_3COONH_4$$

$$+ HOC_2H_5 + C_6H_3\begin{matrix}COONH_4\\ -NHCH_3\\ NO_2\end{matrix}.$$

Die der Abhandlung beigefügte Tabelle bezweckt eine übersichtliche Zusammenstellung der Resultate meiner Versuche. An der Hand derselben sei es mir gestattet, die hauptsächlichsten allgemeinen Ergebnisse noch einmal kurz zusammenzufassen.

Die directe Bildung von Nitrooxybenzamiden durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrooxybenzoësäureäthylester ist von fünf untersuchten Estern nur bei einem, dem (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäureäthylester gelungen. Auf die Carboxäthyle der anderen Ester hat alkoholisches Ammoniak keinen Einfluss. Wässriges Ammoniak wirkt bei einer Temperatur von 150° verseifend; durch höhere Temperaturen werden meist tiefere Zersetzungen veranlasst.

Für den Eintritt von Amid an Stelle des Aethoxyls im Kern oder Carboxäthyl durch Behandlung der Nitrooxybenzoësäurediäthyläther mit alkoholischem Ammoniak oder Methylamin ist die Stellung des Nitryls, sowie die Höhe der Temperatur von entscheidendem Einfluss.

Steht das Nitryl zum Carboxäthyl in m-Stellung, so wird die Bildung von Säureamid verhindert, aber die von dem Ester einer Nitroamidobenzoësäure begünstigt. Dieser Einfluss tritt besonders augenfällig hervor, wenn zwei Nitryle in m-Stellung zum Carboxäthyl stehen.

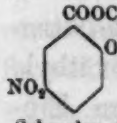
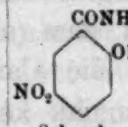
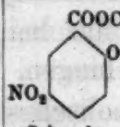
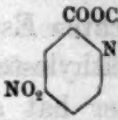
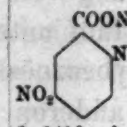
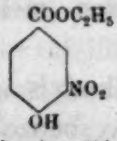
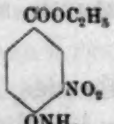
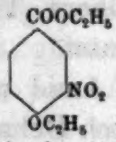
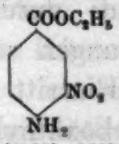
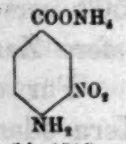
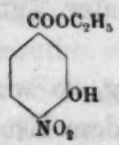
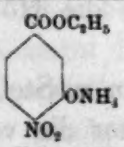
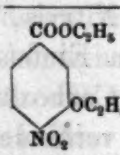
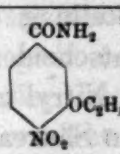
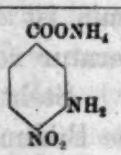
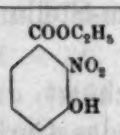
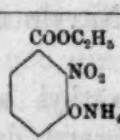
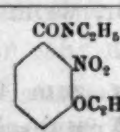
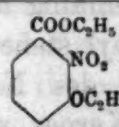
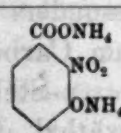
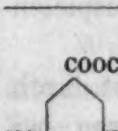
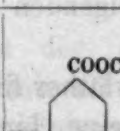
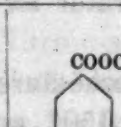
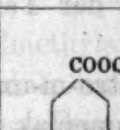
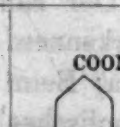
p-Stellung des Nitryls zum Carboxäthyl beschützt das Oxäthyl des Kernes vor Austausch, während das des Carboxäthyls durch Amid ersetzt wird.

Der Einfluss der Temperatur ist an folgenden Beispielen zu erkennen:

a) Beim p-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther findet durch alkoholisches Ammoniak bei 150° noch keine, hingegen bei 180° Amidbildung statt.

b) Beim (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther wird bei 125° das Aethoxyl am Kern, bei 170°—180° auch das des Carboxyls durch Methylamid ersetzt. (Weitere Beispiele führt die Tabelle an.) Wässriges Ammoniak wirkt bei allen untersuchten Nitrodiäthyläthern auf das Aethoxyl des Carboxyls verseifend, auf das des Kernes amidirend.

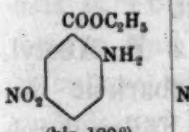
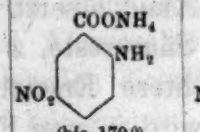
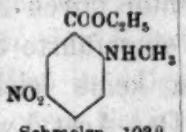
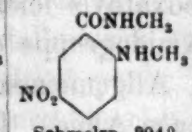
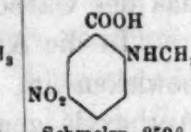
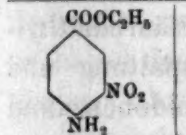
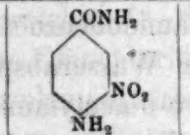
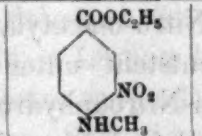
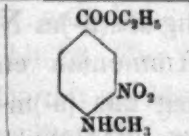
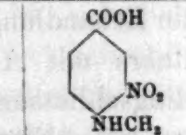
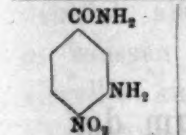
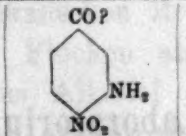
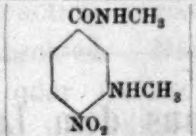
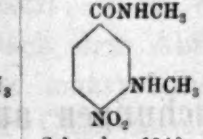
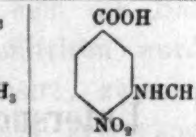
Abkömmlinge der Benzoësäure.

Nitrooxybenzoësäureäthylester	Einwirkung von alkoh. NH_3 auf die Nitrooxybenzoësäureäthylester	Nitrooxybenzoësäurediäthyläther	Einwirkung von alkol. NH_3 auf die Nitrooxybenzoësäurediäthyläther	Einwirk von wässrig. NH_3 auf die Nitrooxybenzoësäurediäthyläther
1.  Schmelzp. 96°	2.  Schmelzp. 225°	3.  Schmelzp. 68°	 * (bei 130°—140°) Schmelzp. 145°	 (b. 140° u. b. 170°)
 Schmelzp. 69°	 (Kein Amid)	 Schmelzp. 61°	 (bei 130°—180°) Schmelzp. 136°	 (bis 170°)
 Schmelzp. 232°.	 (Kein Amid)	 Schmelzp. 63°	 (bis 130°) Schmelzp. 202°	 (bis 170°)
 Schmelzp. 124°—125°	 (Kein Amid)	 Schmelzp. 54°	 (bis 180° keine Veränderung)	 (bei 140°—170°)
4.  Schmelzp. 87°	 (Kein Amid)	5.  Schmelzp. 56°	6.  (bei 20° u. bis 130°) Schmelzp. 114°	 (bei 140°—170°)

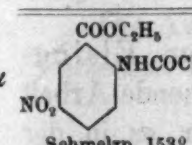
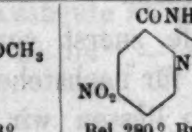
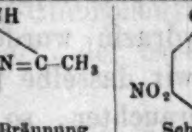
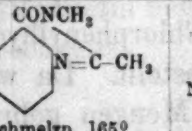
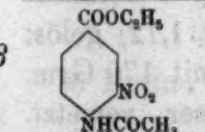
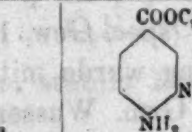
1. Hübner, Ann. Chem. **195.** — 2. Hübner, Ann. Chem. **195,** 11.
3. Hübner, Ann. Chem. **195,** Schmelzp. 98°??.
4. Salkowsky, Ann. Chem. **163.**
5. Salkowsky, Ann. Chem. **163.**
6. Salkowsky, Ann. Chem. **163,** 48.

Anmerk.: Die mit Zahlen bezeichneten Körper sind schon dargegestellt worden. — Die Körper ohne Zahlen sind neu (ausschliesslich der Ammonsalze). — * Temperatur der Einwirkung.

Abkömmlinge der Benzoësäure.

Einwirk. von alkoh. NH_3 auf die Nitroamidobenzoësäureäthylester	Einwirk. von wässr. NH_3 auf die Nitroamidobenzoësäureäthylester	Einwirk. von Methylamin auf die Nitrooxybenzoësäurediäther bei 130°	Einwirk. von Methylamin auf die Nitrooxybenzoësäurediäther bei 170°	Nitromethylamidobenzoësäuren	
 (bis 180°) (Keine Amidbild.)	 (bis 170°)	 Schmelzp. 103°	 Schmelzp. 204°	 Schmelzp. 259°	α
 (bis 180°) (Kein Amid)	 (bei 170°) Schmelzp. 226°	 Schmelzp. 100°	 (Kein Methylamid)	 Schmelzp. 295°	β
	 Fehlt wegen Mangels an Substanz	 Schmelzp. 194°	 Schmelzp. 194°.	 Schmelzp. 268°	

(Fortsetzung.)

Nitroacetylamidobenzoësäureäthylester	Einwirkung von alkoh. NH_3 auf die Nitroacetylamidoester	Einwirkung von Methylamin auf die Nitroacetylamidoester	Nitroacetylmethylamidoester u. Einwirk. von NH_3 auf dieselben	
 Schmelzp. 153°	 Bei 280° Bräunung	 Schmelzp. 165°	 Schmelzp. 66° Durch NH_3 wird Acetyl abgespaltet	α
 Schmelzp. 95°—96°	 Abspaltung des Acetyls	—	—	β

(Eine Ausnahme bildet der (v-)o-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther, bei diesem werden beide Aethoxyle durch Ammonium ersetzt.)

Methylamin wirkt leichter als Ammoniak ein. Dies ist bei sämmtlichen Versuchen übereinstimmend der Fall. Ist das Aethoxyl am Kern gegen Amid ausgetauscht, so wird auch das des Carboxäthyls leichter durch Amid ersetzt.

In die Amidogruppe eingeführte Säurereste, z. B. Acetyl, bewirken im Allgemeinen keine leichtere Ersetzbarkeit des Aethoxyls gegen Amid. Das Acetyl wird in zwei Fällen durch das Ammoniak aus dem Amid wieder herausgenommen. Bei der Behandlung des (a-)m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäurediäthyläthers mit Ammoniak entsteht unter Wasserabspaltung und Ringschliessung das (a-)m-Nitroanhydro-o-acetylamidobenzamid seu (a-)m-Nitro-β-Methyl-δ-Oxychinazolin.

Leipzig, im Februar 1891.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXXVI. Ueber Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- u. Nitroazo-, resp. Nitronitrosoazo-p-chlorphenylhydrazin und deren Derivate;

von

C. Willgerodt und A. Böhm.

I. p-Chlorphenylhydrazin.

Das p-Chlorphenylhydrazin wurde zuerst von Elsinghorst[1]) dargestellt. Da wir dasselbe für nachstehende Arbeit in grösseren Mengen gebrauchten, so liessen wir es in der Fabrik chemischer Produkte von Dr. Carl Richter in Freiburg i. B. folgendermassen bereiten: 270 Grm. p-Chloranilin wurden in 4000 Grm. conc. Salzsäure (spec. Gew. 1,12) gelöst und diese mit Eis stark gekühlte Lösung wurde mit 170 Grm. Natriumnitrit (techn.), gelöst in 1000 Grm. Wasser, versetzt. Während des Diazotirens stieg die Temperatur nicht über 0°. In die salzsaure Lösung des entstandenen Diazochlorbenzol-

[1]) Inaug.-Dissert. Erlangen 1884.

chlorids, die durch ausgeschiedenes Chlornatrium getrübt war, wurden unter beständigem Umrühren und unter Abkühlen mit Eis 950 Grm. Zinnchlorür, gelöst in 1000 Grm. gekühlter, conc. rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1,19), gebracht. Bei dieser Reduction scheidet sich sofort das salzsaure p-Chlorphenylhydrazin wohl zum grössten Theil als Zinnchloriddoppelsalz in Form eines dicken Krystallbreies aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen der Krystallmassen mit verdünnter Salzsäure wurden dieselben in möglichst wenig Wasser gelöst und darauf mit reiner, conc. Salzsäure versetzt. Durch diese Operation wird fast quantitativ reines salzsaures p-Chlorphenylhydrazin, welches in Salzsäure fast unlöslich ist, ausgefällt, während das Zinnchlorid in Lösung bleibt. Zur Gewinnung des freien Chlorphenylhydrazins wurde das mit verdünnter Salzsäure ausgewaschene salzsaure Salz desselben in wenig warmem Wasser gelöst und unter Umschütteln mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, wobei sich die Base in weissen Flocken abschied. Nach dem Abfiltriren wurde dieselbe aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt, zwischen Fliesspapier abgepresst und über Chlorcalcium getrocknet. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen, reinen p-Chlorphenylhydrazins liegt bei 83°, es krystallisirt in weissen Nädelchen. Luft und Licht veranlassen auch bei diesem Hydrazin Bräunung. Besonders auffallend war die Zersetzung dieser Verbindung unter lebhafter Wärmeentwicklung bei Gelegenheit eines Gewitters; es ist somit rathsam, die freie Base baldmöglichst zu verarbeiten.

Die Ausbeute an p-Chlorphenylhydrazin nach vorstehender Vorschrift ist 54%—56% der berechneten.

II. Pykryl-p-chlorphenylhydrazine und Derivate derselben.

1. Pikryl-p-chlorphenylhydrazine, $C_6H_2(NO_2)_3 . NH . NH . C_6H_4Cl\,(p)$.

a) Rothe, stabile Modification des Pikryl-p-chlorphenylhydrazins.

Zur Darstellung des rothen Pikryl-p-chlorphenylhydrazins lasse man alkoholische Lösungen von p-Chlorphenylhydrazin (1 Mol.) und Pikrylchlorid (1 Mol.) in der Wärme auf einander

einwirken. 1 Grm. der Base vermag 1,74 Grm. des Chlorids nach folgender Gleichung umzusetzen:

$$C_6H_4ClNH.NH_2 + ClC_6H_2(NO_2)_3 = C_6H_4ClNH.NH.C_6H_2(NO_2)_3 + HCl.$$

Aus dem bis zum Sieden erhitzten, stark sauer reagirenden Reactionsgemisch scheiden sich beim Erkalten rothe, glänzende Krystalle ab, die durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether zu reinigen sind.

Die rothe Modification des Pikryl-p-chlorphenylhydrazins krystallisirt in gut ausgebildeten Prismen, die sich bei 174°—175° zersetzen; sie löst sich weder in Wasser noch in verdünnten Säuren oder Alkalien in der Kälte als solche auf, wohl aber in organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Eisessig Benzol, Chloroform und Aceton.

Die mit vorstehender Substanz ausgeführten Analysen lieferten folgende Daten:

	Berechnet auf $C_6H_4Cl.NH-NH.C_6H_2(NO_2)_3$:	Gefunden:
C	40,74	41,0 %
H	2,26	2,6 „
N	19,8	20,33 „
Cl	10,04	9,71 „.

b) Gelbe, labile Modification des Pikryl-p-chlorphenylhydrazins.

Will man die gelbe, labile Modification des Pikryl-p-chlorphenylhydrazins gewinnen, so arbeite man folgendermassen:

1. Man löse ebensowohl das Pikrylchlorid (1 Mol.), als auch das p-Chlorphenylhydrazin (1 Mol.) in Chloroform auf und vereinige die Lösungen unter Umschütteln in der Kälte. Schon nach kurzer Zeit fällt eine gelbe, amorphe Masse aus, die mit verdünnter Salzsäure und darauf mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaction auszuwaschen ist. Der auf Thonplatten in der Kälte getrocknete gelbe Körper lässt sich aus kaltem Chloroform unverändert umkrystallisiren.

2. Man löse p-Chlorphenylhydrazin und Pikrylchlorid in Alkohol auf, lasse die Lösungen so weit erkalten, dass die gelösten Körper eben anfangen, sich wieder auszuscheiden, und vereinige sie alsdann unter Umschütteln. Nach dem Stehen

von 1—2 Tagen scheidet sich eine gelbe, amorphe Masse ab, die wie in 1 beschrieben gereinigt und umkrystallisirt wird.

Diese zweite Modification des Pikryl-p-chlorphenylhydrazins löst sich in kaltem Chloroform und krystallisirt aus demselben in feinen, gelben Nädelchen, die einen Zersetzungspunkt von 170°—171° zeigen; sie ist so labil, dass sie sich schon durch kurzes Kochen mit Alkohol, Aether, Wasser etc. in die rothe, stabile Modification umlagert. Auch im Schmelzpunktröhrchen geht die gelbe Verbindung beim Erhitzen einige Grade vor der Zersetzung unter Rothwerden in die stabile Form über.

Um mit Sicherheit festzustellen, dass das Pikryl-p-chlorphenylhydrazin wirklich in zwei isomeren Modificationen existirt, haben wir folgende Versuche angestellt: 1. Um dem Einwande vorzubeugen, dass die gelbe Farbe der letzteren Verbindung durch die amorphe Beschaffenheit, also durch die Feinheit des Pulvers, bedingt werden könne, haben wir dieselbe aus kaltem Chloroform umkrystallisirt und in deutlich erkennbaren, gelben Nadeln erhalten. Ueberdies haben wir Krystalle der rothen Modification äusserst fein zerrieben; hierbei gewahrten wir indessen, dass sich die Farbe des erhaltenen Pulvers nur unbedeutend von der der rothen Krystalle, aber wesentlich von der des gelben Produktes unterschied. 2. Um zu constatiren, dass die rothen Prismen nicht etwa durch einen rothen Farbstoff gefärbt, also verunreinigt seien, wurden dieselben in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrat wurden wiederum rothgefärbte Prismen gewonnen. 3. Um festzustellen, dass in den gelben, aus Chloroform erhaltenen Krystallen in der That ein Pikryl-p-chlorphenylhydrazin vorliegt, wurden dieselben a) verbrannt. Die Analyse lieferte hierbei folgende Werthe:

	Berechnet auf $C_6H_4Cl.(NH)_2.C_6H_2(NO_2)_3$:	Gefunden:
C	40,74	40,24 %
H	2,26	2,44 „.

b) Diese Krystalle wurden mit Eisessig gekocht und lieferten dabei Dinitro-nitrosophenyl-p-chlorazobenzol.

c) Die gelbe Modification wurde mit Chromsäure zu Trinitro-p-chlorazobenzol oxydirt.

Ueber die Art der Isomerie der vorliegenden Verbindungen hat sich der eine von uns bereits mehrfach geäussert; es genügt somit hier, auf bereits erschienene Abhandlungen[1]) zu verweisen.

2. Pikryl-p-chlorazobenzol, $C_6H_2(NO_2)_3 . N_2 . C_6H_4Cl$ (p).

Die Azotirung des Pikryl-p-chlorphenylhydrazins wurde 1. ausgeführt mit Chromsäure. Zu diesem Zwecke wurde eine überschüssige Menge von Chromsäure in Eisessig gelöst, und in die heisse Lösung allmählich festes Pikryl-p-chlorphenylhydrazin eingetragen und bis zum Kochen erhitzt. Wärmeentwicklung und Aufschäumen bekunden die stattfindende Oxydation. Die für die Oxydation berechnete Menge Chromsäure darf man bei dieser Operation überschreiten; wir haben durch viele Versuche constatirt, dass auch bei einem Ueberschuss des Oxydationsmittels immer dasselbe Oxydationsprodukt erhalten wird. Nach vollendeter Reaction wurde die Eisessiglösung in Wasser gegossen und so lange digerirt, bis sich eine röthliche, amorphe Masse ausschied und zusammenballte; dieselbe wurde von der grünen Flüssigkeit abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet. In Alkohol gelöst, krystallisirt das Trinitrophenyl-p-chlorazobenzol in hellrothgelben Nädelchen, die bei 138°—139° schmelzen. 2. wurde die Azotirung des Hydrazins mit alkoholischer Jodlösung vollzogen; kocht man dasselbe einige Minuten mit einem Ueberschuss von Jod, gelöst in Alkohol, so ist der Process vollendet, und auf Wasserzusatz fällt das Azobenzol, gemischt mit Jod, aus. Zur Entfernung des Jodes wird zunächst mit Wasser und darauf mit Natronlauge ausgewaschen; nach der Verdrängung der überschüssigen Lauge mit Wasser wird der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

3. Dinitronitrosophenyl-p-chlor-azobenzol, $C_6H_2(NO_2)_2NO . N_2 . C_6H_4Cl$ (p).

Wird Pikryl-p-chlorphenylhydrazin mit Eisessig eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, so geht die anfänglich rothe Lösung in eine helle, gelbere über, aus der sich beim Erkalten

[1]) Dies. Journ. (1891) 43, 180—181. Verhandl. d. Ges. deutscher Naturforscher u. Aerzte zu Bremen 1890, S. 83 u. 84.

feine, weiche, gelbe Nadeln von Dinitronitrosophenyl-p-chlorazobenzol ausscheiden; dasselbe hat einen Schmelzpunkt von 242°—243°; es löst sich in Eisessig, Benzol und Alkohol auf.

Die mit der Substanz ausgeführten Analysen lieferten folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	42,92	42,85 %
H	1,79	1,97 „
Cl	10,58	10,42 „
N	20,86	21,21 „.

4. Dinitro-nitroso-p-chlor-azoxybenzol,

$$C_6H_2(NO_2)_2(NO).N\underset{\diagdown O \diagup}{—}N.C_6H_4Cl\,(p).$$

Die vorstehende Verbindung wird dadurch erhalten, dass man das ihr zu Grunde liegende Azoprodukt $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden lang mit Eisessig-Chromsäure kocht. Auf 1 Grm. Substanz wurden gegen 0,2 Grm. Chromsäure für die Oxydation verwendet. Nach vollendeter Reaction hatte die Lösung eine intensiv grüne Farbe angenommen; mit Wasser wurde aus derselben eine flockige Masse ausgefällt, die aus Eisessig umkrystallisirt, gelbe Nadeln lieferte, deren Schmelzpunkt bei 223°—224° liegt. Das entstandene Azoxyprodukt löst sich leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform, weniger leicht dagegen in Alkohol.

	Berechnet auf $C_6H_2(NO_2)_2(NO)(N_2O)C_6H_4Cl$:	Gefunden:
C	40,96	40,7 %
H	1,7	2,0 „.

Das Dinitronitroso-p-chlorazoxybenzol ist isomer mit dem Pikryl-p-chlorazobenzol; es unterscheidet sich von letzterem durch Farbe, Form der Krystalle, ganz besonders aber durch den Schmelzpunkt: das Trinitro-p-chlor-azobenzol schmilzt schon bei 138°—139°.

5. Dinitroso-nitrophenyl-p-chlor-azobenzol,

$$C_6H_2(NO)_2(NO_2).N_2.C_6H_4Cl\,(p).$$

Das Dinitroso-nitrophenyl-p-chlorazobenzol ist eine in graugelben Nadeln krystallisirende Substanz, die gegen 200° schmilzt und die aus Alkohol, Benzol und Eisessig umkrystallisirt werden

kann. Durch Kochen der Eisessiglösung mit Thierkohle nehmen die aus derselben erhaltenen Krystalle eine lichtere Farbe an. — Die Darstellung dieser Nitrosoverbindung geschieht in der Weise, dass man Pikryl-p-chlorphenylhydrazin mit Alkohol 6 Stunden lang am Rückflusskühler kocht oder besser dadurch, dass man es mit Alkohol einschliesst und 2 Stunden lang auf 110°—120° erhitzt.

Die mit dem gereinigten Dinitroso-nitro-p-chlorazobenzol ausgeführten Analysen ergaben folgende Werthe:

	Berechnet auf $C_{12}H_6N_5O_4Cl$:	Gefunden:
C	45,07	44,91 %
H	1,87	1,92 „
N	21,9	22,4 „.

6. Tetranitro-p-chlorazobenzol:
$C_6H_2(NO_2)_3 . N_2 . C_6H_3(NO_2)Cl$.

Zur Darstellung des Pikrylnitro-p-chlorazobenzols wurde Pikryl-p-chlorazobenzol mit der dreifachen Gewichtsmenge von Salpeter-Schwefelsäure 3—4 Stunden lang gekocht. Die durch Fällung mit Wasser erhaltene röthlichgelbe, amorphe Masse wurde nach dem Auswaschen mit Wasser aus Eisessig umkrystallisirt. Der Zersetzungs-, resp. Schmelzpunkt der gewonnenen rothgelben Blättchen liegt bei 184°—185°. Die schönsten Krystalle dieser Verbindung lassen sich dadurch erzielen, dass man sie aus Alkohol umkrystallisirt. Ausser Eisessig und Alkohol sind auch Benzol und Chloroform gute Lösungsmittel für dieses Produkt.

	Berechnet auf $C_{12}H_5N_6O_8Cl$:	Gefunden:
C	36,32	35,9 %
H	1,5	1,51 „.

7. Trinitronitroso-p-chlorazobenzol:
$C_6H_2(NO_2)_2(NO) . N_2 . C_6H_3NO_2Cl$.

Beim Vereinigen des Dinitro-nitrosophenyl-p-chlorazobenzol mit der dreifachen Menge Salpeter-Schwefelsäure tritt sofort Lösung unter Wärmeentwicklung ein. Nach 1—2stündigem Kochen ist die beabsichtigte Nitrirung beendigt, und durch

Fällen mit Wasser fällt die neue Nitroverbindung in Form gelber Flocken aus. Aus Eisessig oder Benzol umkrystallisirt, bildet das Dinitronitrosophenyl-nitro-p-chlorazobenzol feine, gelbe Nädelchen, deren Zersetzungs-, resp. Schmelzpunkt bei 180°—181° liegt.

	Berechnet auf $C_{12}H_5N_5O_7Cl$:	Gefunden:
C	37,84	37,74 %
H	1,3	1,7 „
N	23,5	23,6 „
Cl	9,3	8,9 „.

8. Dinitronitrosophenyl-dinitro-p-chlorazobenzol, $C_6H_2(NO_2)_2(NO).N_2.C_6H_2(NO_2)_2Cl$.

Uebergiesst man das Trinitronitroso-p-chlorazobenzol der Formel $C_6H_2(NO_2)_2(NO).N_2.C_6H_3(NO_2)Cl$ mit der 10fachen Menge rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) und mit ebenso viel conc. Schwefelsäure und erhitzt, so nimmt dasselbe nach 4—5stündigem Kochen noch eine Nitrogruppe auf. Mit Wasser liess sich alsdann aus dem Säuregemisch ein fast weisses Produkt ausfällen, welches vollständig mit Wasser ausgewaschen, darauf getrocknet und schliesslich aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt wurde. Die auf diesem Wege erzielten weisslichgelben Nädelchen zeigten einen um 20° tiefer liegenden Zersetzungspunkt als das Ausgangsmaterial; derselbe lag nämlich bei 160°—161°. Durch unsere Nitrirungsversuche ist somit constatirt, dass der Zersetzungspunkt dieser Nitrosoazoverbindungen mit der Zahl der neu eingeführten Nitrogruppen fällt.

Eine mit dieser hochnitrirten Verbindung ausgeführte Verbrennung lieferte folgende Daten:

	Berechnet auf $C_{12}H_4N_7O_9Cl$:	Gefunden:
C	33,84	34,4 %
H	1,0	1,5 „.

Versuche, das Tetranitronitroso-p-chlorazobenzol noch weiter zu nitriren, misslangen; es zeigte sich, dass dasselbe durch Kochen mit Salpeter-Schwefelsäure zerstört wurde.

III. o-p-Dinitrophenyl-p-chlorphenylhydrazin und Derivate desselben.

1. o-p-Dinitrophenyl-p-chlorphenylhydrazin, $C_6H_3(NO_2)_2 . NH . NH . C_6H_4Cl\,(p)$.

Vorstehende Verbindung wird dadurch gewonnen, dass man z. B. 3 Grm. α-Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) mit 4,3 Grm. p-Chlorphenylhydrazin (2 Mol.) in alkoholischer Lösung $1^1/_2$—2 Stunden lang am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich aus derselben eine rothe Krystallmasse ab, die von dem salzsauren Salz des p-Chlorphenylhydrazins durchsetzt ist. Zur Reinigung wurde das gebildete Produkt zunächst mit verdünnter Salzsäure und schliesslich bis zur neutralen Reaction mit Wasser ausgewaschen. Das o-p-Dinitrophenyl-p-chlorphenylhydrazin krystallisirt aus Alkohol, sowie auch aus Benzol in schönen, blutrothen Prismen und ist überdies in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich; sein Zersetzungspunkt liegt bei 148°—149°.

	Berechnet auf $C_{12}H_9N_5O_4Cl$:	Gefunden:
C	46,67	46,49 %
H	2,90	2,91 „.

2. o-p-Dinitrophenyl-p-chlorazobenzol, $C_6H_3(NO_2)_2 . N_2 . C_6H_4Cl\,(p)$.

Trägt man Dinitrophenyl-p-chlorphenylhydrazin in fester Form in eine heisse Chromsäure-Eisessiglösung ein, die mehr als die zur Oxydation berechnete Menge Chromsäure enthält, so findet heftige Wärmeentwicklung und Aufschäumen statt, und die Oxydation ist vollkommen vollendet, wenn man das Reactionsgemisch schliesslich bis zum Kochen erhitzt. Aus der grüngefärbten Lösung scheidet sich auf Wasserzusatz eine röthlich flockige Masse aus, die sich durch Umrühren und Digeriren gut zusammenballt. Besonders durch Umkrystallisiren des erhaltenen Produktes aus Alkohol lassen sich schöne, röthliche, weiche Nadeln erhalten, die bei 151°—152° schmelzen. Vorstehende Verbindung ist löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich dagegen in Wasser.

	Berechnet auf $C_{12}H_7N_4O_4Cl$:	Gefunden:
C	46,98	46,82 %
H	2,28	2,45 „.

3. Nitronitrosophenyl-p-chlorazobenzol, $C_6H_3(NO_2)(NO) . N_2 . C_6H_4Cl\,(p)$.

o-p-Dinitrophenyl-p-chlorphenylhydrazin verwandelt sich schon nach $^1/_2$—1 stündigem Kochen mit Eisessig am Rückflusskühler in die Nitronitrosoazoverbindung. Die anfangs röthlich

erscheinende Lösung wird beim Erhitzen immer heller und heller; beim Erkalten derselben scheidet sich ein voluminöser, grünlichgelber Krystallbrei ab, der, nochmals aus Eisessig umkrystallisirt, schöne, weiche, grünlichgelb gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 217°—218° lieferte. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform.

	Berechnet auf $C_{12}H_7N_4O_3Cl$:	Gefunden:
C	49,57	49,29 %
H	4,41	2,6 „.

4. o-p-Dinitrosophenyl-p-chlorazobenzol, $C_6H_3(NO)_2 . N_2 . C_6H_4Cl$ (p).

Eine Reduction des o-p-Dinitrophenyl-p-chlorphenylhydrazins durch Kochen mit Alkohol am Rückflusskühler gelingt sehr schwierig; selbst nach 5—6tägigem Erhitzen hatte sich der Zersetzungspunkt des bearbeiteten Hydrazins nur wenig geändert, überdies war kaum Aldehydgeruch wahrzunehmen. Es gelingt jedoch dadurch die Dinitrosoverbindung zu erlangen, dass man das dinitrirte Hydrazin mit Alkohol in Glasröhren einschmilzt und 2—3 Stunden lang auf 115°—120° erhitzt. Die in den Röhren ausgeschiedene Krystallmasse wurde von der stark nach Aldehyd riechenden Flüssigkeit befreit, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden auf diese Weise dunkelrothe Krystalle erhalten, deren Zersetzungspunkt schon bei 126°—127° liegt.

	Berechnet auf $C_{12}H_7N_4O_2Cl$:	Gefunden:
C	52,46	52,2 %
H	2,6	2,6 „.

5. o-p-Dinitrophenyl-nitro-p-chlor-azobenzol, $C_6H_3(NO_2)_2 . N_2 . C_6H_3NO_2Cl$ (p).

Das vorstehende Trinitrochlorazobenzol entsteht, wenn man o-p-Dinitrophenyl-p-chlorazobenzol mit der dreifachen Gewichtsmenge Salpeter-Schwefelsäure 1 Stunde lang erhitzt. Die durch Fällung mit Wasser erhaltenen Flocken wurden aus Eisessig umkrystallisirt und so gelbe Nadeln gewonnen, deren Zersetzungs-, resp. Schmelzpunkt bei 122°—123°, also bedeutend tiefer als der des Ausgangsmaterials lag. Eisessig und Benzol sind sehr gute Lösungsmittel für dieses Trinitrochlorazobenzol; in Alkohol und Aether löst es sich schwieriger.

	Berechnet auf $C_{12}H_6N_5O_6Cl$:	Gefunden:
C	40,96	40,7 %
H	1,7	1,89 „

Ein Beweis dafür, dass die dritte, neu eingetretene Nitrogruppe dieser Verbindung dem Chlorphenylradical einverleibt

ist, wird durch unser Pikryl-p-chlorazobenzol geliefert, welches in röthlich gelben Nadeln krystallisirt, deren Schmelz-, resp. Zersetzungspunkt bei 138°—139° liegt.

IV. Monoazohydrazine und Derivate derselben.

a) Trinitronitrosoazobenzol-phenylhydrazin, $C_6H_5(NH)_2 . C_6H_3(NO_2) . N_2 . C_6H_2(NO_2)_2NO$.

Zum Zweck der Darstellung dieser Verbindung wurden 2 Grm. Trinitronitroso-p-chlorazobenzol (1 Mol.) in Alkohol suspendirt und mit 1,8 Grm. Phenylhydrazin (2 Mol.) versetzt und so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis der grösste Theil der angewandten Substanz gelöst war; hierauf wurde die tiefdunkle Lösung heiss von dem festen Rückstand abfiltrirt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Nach längerer Zeit hatte sich aus demselben am Boden des Gefässes eine dunkle, amorphe Masse abgesetzt; am Rande schied sich überdies ein weisslicher Körper aus. Durch Waschen mit Alkohol, verdünnter Salzsäure und Wasser wurde die neue Verbindung gereinigt; aus Alkohol umkrystallisirt, liefert sie einen fast amorphen, dunkelbraunen Körper, welcher unter dem Mikroskop undeutlich ausgebildete Blättchen zeigt, die sich bei 115° bis 116° zersetzen; schon einige Grade vorher tritt ein Zusammensintern und Schwarzwerden derselben ein.

Bezüglich der Eigenschaften des Trinitronitrosoazobenzolphenylhydrazins ist zu sagen, dass es sich leicht in Chloroform, Aceton und Aether, schwieriger in Alkohol und Benzol löst. Insbesondere ist hervorzuheben, dass es sich sehr leicht unter Schwarzwerden, selbst in geschlossenen Gefässen, an der Luft zersetzt und dass es aus diesem Grunde nicht lange aufbewahrt werden kann.

	Berechnet auf $C_{18}H_{12}N_8O_7$:	Gefunden:
C	47,78	48,0 %
H	2,6	2,6 „ .

b) Tetranitroazobenzol-p-chlorphenylhydrazin und Derivate desselben.

1. Tetranitroazobenzol-p-chlorphenylhydrazin: $C_6H_4Cl . (NH)_2 . C_6H_3NO_2 . N_2 . C_6H_2(NO_2)_3$.

Diese Verbindung wurde in ganz analoger Weise dargestellt wie die vorige; berechnete Mengen von Tetranitro-p-chlorazobenzol wurden mit p-Chlorphenylhydrazin in alkoholischer Lösung zur Einwirkung gebracht. Nach kurzem Aufkochen wurde die dunkle Lösung vom Ungelösten abfiltrirt und zur Krystallisation hingestellt. Der abgeschiedene Krystallbrei

wurde zunächst mit Alkohol und darauf lange Zeit mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Der so gereinigte Körper wurde alsdann in Alkohol aufgenommen, woraus ein dunkelrothes, scheinbar amorphes Produkt ausgeschieden wurde, welches sich bei 117°—119° zersetzte; unter dem Mikroskop erschien dasselbe in Form unvollkommen ausgebildeter Prismen.

	Berechnet auf $C_{18}H_{11}N_8O_8Cl$:	Gefunden:
C	42,98	42,73 %
H	2,19	2,02 „.

2. Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorazobenzol:
$C_6H_4Cl.N_2.C_6H_3(NO).N_2.C_6H_2(NO_2)_3$.

Der Beweis dafür, dass vorstehende Verbindung ein Pikryl- und nicht ein Dinitronitrosophenylradical enthält, dass also die Nitrosogruppe in dem mittelständigen Benzolrest functionirt, liess sich leicht dadurch erbringen, dass das Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorphenylhydrazin der Formel
$C_6H_4Cl.(NH)_2.C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_2(NO_2)_2NO$
oxydirt wurde. Durch diese Operation wurde in der That ein Körper erhalten, der in Farbe, Form und in Bezug auf seinen Zersetzungspunkt von der obigen Substanz verschieden ist; letztere kann somit nur Pikrylazonitrosophenyl-azo-chlorbenzol sein. Behufs der Darstellung dieses Körpers wurde Tetranitroazobenzol-p-chlorphenylhydrazin (siehe b) 1.) 4—5 Stunden lang mit Eisessig am Rückflusskühler gekocht, filtrirt, und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung des Eisessigs überlassen.

Nach einigen Tagen hatten sich aus der Lösung gut ausgebildete, röthlichgelbe Krystalle abgeschieden, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wurden; nunmehr lag ihr Zersetzungspunkt bei 202°—203°. Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton lösen diese Substanz ziemlich leicht, schwieriger löst sie sich in Alkohol auf.

	Berechnet auf $C_{18}H_9N_8O_7Cl$:	Gefunden:
C	44,58	44,41 %
H	1,86	2,04 „.

c) Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorphenylhydrazin und Derivate desselben.

1. Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorphenylhydrazin:
$C_6H_4Cl.(NH)_2.C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_2(NO_2)_2NO$.

Zu dieser Verbindung gelangt man, wenn man Trinitronitroso-p-chlorazobenzol (1 Mol.) auf p-Chlorphenylhydrazin (2 Mol.) in alkoholischer Lösung zur Einwirkung bringt. Das Trinitronitrosoazo-p-chlorphenylhydrazin ist von dunkelrother Farbe, es hat einen Zersetzungspunkt von 110°—112°; schon

ehe diese Temperatur erreicht wird, wird es schwarz und sintert dabei stark zusammen.

	Berechnet auf $C_{18}H_{11}N_8O_7Cl$:	Gefunden:
C	44,4	44,6 %
H	2,26	2,7 „ .

2. Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorazobenzol:
$C_6H_4Cl.N_2.C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_2(NO_2)_2NO.$

Wie bereits oben angedeutet, ist diese Verbindung isomer mit dem Pikrylazonitrosophenyl-azochlorbenzol; sie wird erhalten, wenn man Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorphenylhydrazin in fester Form in eine heisse Lösung von Eisessig-Chromsäure einträgt, die etwas Chromsäure mehr enthält, als zur Aboxydation der beiden Hydrazinwasserstoffe nöthig ist. Die Reaction ist vollendet, sobald man das Gemisch einige Male aufgekocht hat. Nach dem Erkalten erhält man aus der grüngefärbten Lösung durch Verdünnung mit Wasser einen gelben Niederschlag; derselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und darauf aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt. Die gewonnenen gelben Nädelchen zeigten einen Zersetzungspunkt von 217°—218°; sie sind in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

	Berechnet auf $C_{18}H_9N_8O_7Cl$:	Gefunden:
C	44,58	44,39 %
H	1,86	1,84 „ .

3. Trinitrosonitroazobenzol-p-chlorazobenzol:
$C_6H_4Cl.N_2.C_6H_3(NO).N_2.C_6H_2(NO_2)(NO)_2.$

Das Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorphenylhydrazin lässt sich mit Alkohol weit schwieriger reduciren als die übrigen Nitrohydrazine, über deren Reduction wir berichtet haben. Beim Kochen mit Alkohol am Rückflusskühler war selbst nach acht Tagen noch keine Einwirkung nachweisbar. Schliesst man dasselbe mit Alkohol in Röhren ein und erhitzt das Gemenge 4—5 Stunden lang auf 120°, so scheint, wenngleich starker Aldehydgeruch wahrzunehmen ist, die Umsetzung immer noch nicht vollendet zu sein. Die festen Massen wurden deshalb zum zweiten Male mit Alkohol eingeschlossen und in derselben Weise behandelt. Aus den Filtraten vom ersten und zweiten Röhreninhalt schied sich allmählich ein graues, amorphes Pulver aus, das nochmals in Alkohol gelöst und zur Krystallisation hingestellt wurde. So wurde schliesslich ein immer noch unvollkommen krystallisirter Körper erhalten, dessen Zersetzungspunkt aber weit höher als der des Ausgangsmaterials, nämlich bei 146°—147° lag. Das erhaltene Reductionsprodukt ist schwierig in Alkohol, leichter dagegen in Benzol, Chloroform und Aceton löslich.

	Berechnet auf $C_{18}H_9N_9O_9Cl$:	Gefunden:
C	47,7	47,8 %
H	2,0	2,3 „.

4. Trinitronitrosoazobenzol-nitro-p-chlorazobenzol: $C_6H_3Cl(NO_2).N_2.C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_2(NO_2)_2NO$.

Zur Darstellung dieses Körpers haben wir 3 Grm. Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorazobenzol mit der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) und der dreifachen Menge conc. Schwefelsäure 2—3 Stunden lang zum Kochen erhitzt. Der neuentstandene Nitrokörper wurde mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt. Der Zersetzungspunkt der gewonnenen weissgelben Krystalle liegt bei 189°—190°; ihre Löslichkeit ist in Alkohol sehr gering, grösser in Benzol und Eisessig.

	Berechnet auf $C_{18}H_8N_9O_9Cl$:	Gefunden:
C	40,78	40,83 %
H	1,5	1,5 „.

V. Disazohydrazine.

Tetranitronitroso-dis-azobenzol-p-chlorphenylhydrazin: $C_6H_4Cl.(NH)_2.C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_2(NO_2)_2NO$.

Diesen complicirten Körper haben wir in der Weise erhalten, dass wir berechnete Mengen von Trinitronitrosoazobenzolnitro-p-chlorazobenzol (1 Mol.) in Alkohol suspendirten und auf p-Chlorphenylhydrazin (2 Mol.) zur Einwirkung brachten. Nachdem das Reactionsgemisch eine halbe Stunde lang gekocht war, schied sich aus der erkaltenden, tiefdunklen Lösung ein dunkelrothes, fast amorphes Produkt aus, das nach weiterer Reinigung einen Zersetzungspunkt von 120°—122° zeigte. In Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig ist die vorstehende Verbindung leicht löslich.

	Berechnet auf $C_{24}H_{14}N_{11}O_9Cl$:	Gefunden:
C	45,32	45,77 %
H	2,2	2,7 „.

Versuche zur Feststellung der Molekulargrössen einiger mit Eisessig und Alkohol erhaltener Nitrosonitrokörper.

Um festzustellen, ob diejenigen Verbindungen, die wir beim Kochen unserer Nitrohydrazine mit Eisessig und Alkohol erhalten hatten, von einem oder mehreren Hydrazinmolekülen deriviren, wurden deren Molekulargrössen nach der Raoult'schen Methode der Schmelzpunktsdepression zu bestimmen gesucht.

Da die in Frage kommenden Körper in Eisessig sehr schwer löslich sind, so bedienten wir uns des Naphtalins als Lösungsmittel. Unter Anwendung von ganz reinem Acenaphten als Vergleichungskohlenwasserstoff wurde die Depressionsconstante für Naphtalin als 67,606 eruirt. — Die Molekulargrössen wurden sodann nach der Formel:

$$M = \frac{C \cdot p \cdot 100}{D \cdot L}$$

berechnet, worin bedeuten:

C = Depressionsconstante für Naphtalin,
p = Gewicht der zu bestimmenden Substanz,
D = beobachtete Depression (auf 0,001°),
L = Gewicht des Naphtalins.

1. Bestimmung der Mol. des Dinitronitroso-p-chlorazobenzols, $C_6H_4Cl.N_2.C_6H_2(NO_2)_2NO$.

Angewandte Substanz (p) = 0,179 Grm.,
Angewandtes Lösungsmittel (L) = 15,82 Grm.,
Depressionsconstante für Naphtalin (C) = 67,606,
Gefundene Depression (D) = 0,245°.

$$M = \frac{67,606 \cdot 0,179 \cdot 100}{0,245 \cdot 15,82} = 313.$$

Mol., ber. auf $C_{12}H_6N_5O_5Cl$:	Gefunden:
335,5	313.

2. Bestimmung der Molekulargrösse des Dinitrosonitro-p-chlorazobenzols, $C_6H_4Cl.N_2.C_6H_2(NO)_2(NO_2)$.

Angewandte Substanz = 0,0898 Grm.,
Angewandtes Lösungsmittel = 16,25 Grm.,
Gefundene Depression = 0,12°

$$M = \frac{67,606 \cdot 0,0898 \cdot 100}{0,12 \cdot 16,25} = 311,3.$$

Mol., ber. auf $C_{12}H_6N_5O_4Cl$:	Gefunden:
319,5	311,3.

3. Bestimmung der Molekulargrösse des Nitronitroso-p-chlorazobenzols, $C_6H_4Cl.N_2.C_6H_3(NO_2)(NO)$.

Angewandte Substanz = 0,1168 Grm,
Angewandtes Lösungsmittel = 14,425,
Gefundene Depression = 0,18°.

$$M = \frac{67,606 \cdot 0,1168 \cdot 100}{0,18 \cdot 14,425} = 304.$$

Mol., ber. auf $C_{12}H_7N_4O_3Cl$:	Gefunden:
290,5	304

Es ist somit erwiesen, dass sich diese Nitrosokörper nur von einem einzigen Hydrazinmolekül ableiten, dass es also nicht polymere, sondern einfache Azoverbindungen sind.

Freiburg i. B., im März 1891.

Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Monobromchinoline:

Bromcarbostyrile und Dibromchinoline;

von

Ad. Welter.

In der letzten Abhandlung von Claus und mir[1]) haben wir bereits mitgetheilt, dass es uns gelungen ist, zwei neue α-ständige Dibromchinoline darzustellen. Wir erwähnten schon damals, dass wir dabei von den entsprechenden Bromcarbostyrilen ausgegangen sind und durch Behandeln derselben mit Phosphorpentabromid die Dibromchinoline erhalten haben.

Im Folgenden sind kurz die diesbezüglichen Untersuchungen beschrieben.

Im Jahre 1886 untersuchten E. Erlenmeyer und J. Rosenhek[2]) zum ersten Male die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Chinolin. Sie kamen hierbei zu dem höchst interessanten Resultat, dass sich bei dieser Reaction in beträchtlicher Menge α-Oxychinolin oder Carbostyril bildet.

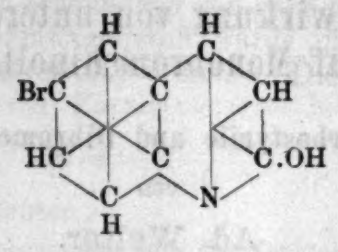
A. Einhorn und R. Lauch[3]) hatten inzwischen die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Chinolin näher untersucht und fanden, dass diese Methode sich sehr gut zur Darstellung von Carbostyril eignet. Sie liessen ferner[4]) unterchlorige Säure auf ana- und para-Chlorchinolin einwirken, und erhielten aus letzterem dasselbe Chlorcarbostyril, welches auch entsteht, wenn man den Unterchlorigsäureester des p-Chlorchinolins durch Kochen mit absolutem Alkohol zersetzt.

In analoger Weise habe ich nun unterchlorige Säure auf die bekannten Monobromchinoline wirken lassen und theilweise auch die entsprechenden Bromcarbostyrile erhalten.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 42, 233.
[2]) Ber. 18, 3295. [3]) Das. 19, 53.
[4]) Ann. Chem. 243, 342.

Para-Bromcarbostyril:



In einem Kolben mit Rückflusskühler wurden in $1^1/_2$ Lit. Wasser 150—200 Grm. Borsäure gelöst, und nach und nach 10 Grm. in wenig Alkohol gelöstes p-Bromchinolin zugegeben. Nachdem fast alles in Lösung gegangen war, wurde die Reactionsmasse durch ein heisses Faltenfilter in eine 9 Lit. Wasser enthaltende Porzellanschale filtrirt und gut umgerührt, damit alles in Lösung blieb. Alsdann wurde 1 Lit. einer Chlorkalklösung, die man durch mehrstündiges Digeriren von je einem Theil Chlorkalk mit fünf Theilen kalten Wassers erhält, zugegeben, worauf eine braune bis ziegelrothe Trübung entstand. Nach einiger Zeit schieden sich rothe, strahlige Büschel aus, welche nach 24 stündigem Stehen abfiltrirt und in Natronlauge gelöst wurden. Hierbei bildet das Chlor des entstandenen Unterchlorigsäureesters mit der Hydroxylgruppe wieder unterchlorige Säure und beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz des para-Bromcarbostyrils in flimmernden, sechsseitigen, gelben Krystallblättchen aus. Dieselben wurden wieder in Natronlange gelöst und alsdann wurde das Carbostyril mit Kohlensäure ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet dieses schöne gelbe Nadeln, welche bei 269° (uncorr.) schmelzen.

Eine Brombestimmung rechtfertigte die Formel:

$C_9H_5Br.OH.N.$

	Berechnet:	Gefunden:
Br	35,69	35,53 %.

Das para-Bromcarbostyril löst sich in Natronlauge, Ammoniak, concentrirten Mineralsäuren, Eisessig, Chloroform, Aether und Alkohol und krystallisirt besonders aus letzterem Lösungsmittel in schönen prächtigen Büscheln aus.

Aus 30 Grm. para-Bromchinolin wurden ungefähr 12 Grm. para-Bromcarbostyril erhalten.

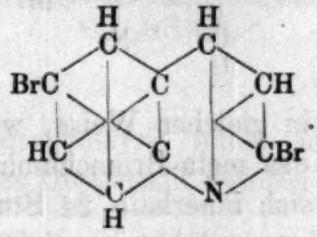
Aus der Lösung in Kalilauge krystallisirt das Kalisalz in länglichen vierseitigen Tafeln aus.

Das Ammoniaksalz ist schwer löslich und bildet perlmutterglänzende, kleine Nadeln. Alle Salze werden durch Wasser oder Alkohol zersetzt.

Ein Jodmethylat konnte auf die gewöhnliche Weise nicht erhalten werden, denn im eingeschmolzenen Rohr mit Jodmethyl auf 120° erhitzt, bleibt das para-Bromcarbostyril unverändert.

Mit Platinchlorid entsteht ein gelbes Doppelsalz, welches in vierseitigen Tafeln krystallisirt.

XI.[1]) p-α-Dibromchinolin:



Behandelt man das para-Bromcarbostyril mit Phosphorpentabromid[2]), so erhält man glatt das p-α-Dibromchinolin.

Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man das p-Bromcarbostyril mit einem Ueberschuss von Phosphorpentabromid in einem Kolben ungefähr zwei Stunden lang auf 100° erhitzt. Bei längerer Einwirkung und bei höherer Temperatur entstehen in beträchtlicher Menge höher bromirte Produkte. Man zersetzt die Reactionsmasse mit Wasser, neutralisirt mit Natriumcarbonat und destillirt das Dibromchinolin über. Die leicht flüchtigen, weissen Blättchen zeigen, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzp. 166°—167°.

Die Brombestimmung rechtfertigte die Formel:

$C_9H_5Br_2 . N$.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	55,75	55,98 %.

Das p-α-Dibromchinolin ist in Alkohol und Salzsäure leicht löslich.

---

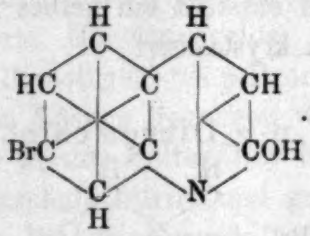
[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 42, 233.

[2]) Vergl. Claus u. Pollitz, dies. Journ. [2] 41, 41.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in derben, rothen Prismen, welche sich durch Wasser oder Alkohol sofort zersetzen.

Bei der Darstellung der Platindoppelsalze der α-Dibromchinoline muss man möglichst in der Kälte und in möglichst concentrirter Lösung arbeiten, da man sonst fast immer ein Gemisch aus den Doppelsalzen der Bromcarbostyrile und der α-Dibromchinoline erhält.

Meta-Bromcarbostyril:



Behandelt man in gleicher Weise, wie beim p-Bromcarbostyril beschrieben, das meta-Bromchinolin mit unterchloriger Säure, so scheiden sich innerhalb 24 Stunden gelbe Flocken aus. Um das Additionsprodukt als solches zu fassen, wurden die Flocken bei 40° in Eisessig gelöst. Beim Erkalten schieden sich schwach röthlich gefärbte Nadeln aus, welche vor Licht geschützt auf Thonplatten im Exsiccator getrocknet wurden. Am Lichte färben sich die Nadeln gelb bis braun; schnell erhitzt, schmelzen sie bei 194°, doch ist der Schmelzpunkt kein constanter, da bald Zersetzung eintritt. Eine ClBr-Bestimmung der getrockneten Nadeln zeigte, dass sich bereits zum grössten Theil meta-Bromcarbostyril gebildet hatte.

Auf $C_9H_5BrOClN$ berechnet.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	44,68	28,4 %

Auf Bromcarbostyril berechnet.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	35,69	34,1 %

Es zeigte sich also, dass der Unterchlorigsäureester der Bromchinoline bedeutend labiler ist, wie der des Chinolins oder des Chlorchinolins. Eine intramolekulare Umlagerung, wie sie von Einhorn und Lauch[1]) beobachtet worden ist,

[1]) Ann. Chem. 243, 345.

trat bei keinem der dargestellten Unterchlorigsäureester der Bromchinoline ein; stets bildete sich glatt das Bromcarbostyril.

Um das meta-Bromcarbostyril rein darzustellen, löst man den Unterchlorigsäureester des meta-Bromchinolins in Natronlauge und zersetzt das krystallisirte Natriumsalz durch Kohlensäure. Das meta-Bromcarbostyril ist in Chloroform, Aether und Alkohol löslich und krystallisirt besonders schön aus Eisessig in langen, strahligen Büscheln und Nadeln. Aus Alkohol, in welchem das meta-Bromcarbostyril schwer löslich ist, krystallisirt es in mikroskopisch kleinen, auf einander gelagerten, vierseitigen Tafeln. Dieselben sublimiren unzersetzt in langen, schönen Nadeln, welche bei 288° schmelzen.

Eine Brombestimmung rechtfertigte die Formel:

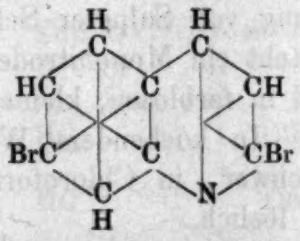
C_9H_5OHBrN.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	35,69	35,74 %.

Das meta-Bromcarbostyril bildet mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz, welches jedoch durch Wasser dissociirt.

Das Natriumsalz des meta-Bromcarbostyril krystallisirt in schönen, flimmernden Blättchen, noch besser und schöner krystallisirt das Kalisalz.

XII.[1]) m-α-Dibromchinolin:



Erhitzt man meta-Bromcarbostyril mit einem Ueberschuss an Phosphorpentabromid im Oelbade auf 130°—140° bis keine Bromwasserstoffsäure mehr entweicht, was ungefähr 4—5 Stunden dauert, so erhält man ganz glatt das meta-α-Dibromchinolin. Zur Isolirung desselben zersetzt man die Reactionsmasse mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Natron und destillirt mit Wasserdampf. Die übergehenden farblosen Krystallblättchen werden mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt.

[1]) Vergl. dies. Journ, [2] 42, 239.

Da bei der Reaction immer mehr oder weniger auch höher bromirte Produkte entstehen, so verfährt man besser, wenn man das Gemisch in Salzsäure löst und fractionirt mit Wasser fällt. Aus den letzten Fractionen erhält man dann leicht das reine m-α-Dibromchinolin. Schnell aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es farblose Nadeln, wogegen sich aus verdünnten Lösungen beim langsamen Verdunsten sechsseitige Tafeln ausscheiden, an welchen je drei symmetrische Seiten grösser ausgebildet sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 134° (uncorr.).

Eine Brombestimmung führte zur Formel: $C_9H_5Br_2N$.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	55,75	55,80 %.

Das m-α-Dibromchinolin ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Mineralsäuren löslich.

Erhitzt man das m-α-Dibromchinolin mit concentrirtem wässrigem Ammoniak im Rohr 5—6 Stunden lang auf 200°, so geht es quantitativ in das meta-Bromcarbostyril über. Alkoholisches Ammoniak wirkte selbst bei sechsstündigem Erhitzen auf 200° im zugeschmolzenen Rohr nicht ein.

Stellt man das bromwasserstoffsaure m-α-Dibromchinolin dar und unterwirft dieses bei 180°—200° der trocknen Destillation, so entstehen gebromte Derivate des meta-Bromcarbostyrils.

Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf m-α-Dibromchinolin entsteht ein Mononitroderivat. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen, kleinen Nädelchen, welche bei 180° schmelzen. In kochendem Wasser sind dieselben etwas, in Aether schwer, in Chloroform und concentrirten Mineralsäuren leicht löslich.

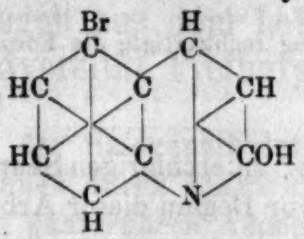
Die Analyse ergab die Formel: $C_9H_4Br_2NO_2N$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,40	8,43 %
Br	48,19	48,06 „.

Nimmt man die Nitrirung bei 100° vor, so entsteht dasselbe Nitroderivat und zwar in fast quantitativer Ausbeute, wogegen beim Nitriren in der Kälte die Hauptmenge unverändert bleibt.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure geht das Nitroprodukt in das entsprechende Amidoprodukt über.

ana-Bromcarbostyril:



Behandelt man ana-Bromchinolin, wie oben beschrieben, ebenfalls mit unterchloriger Säure, so findet gleichfalls eine Addition statt; es scheiden sich farblose Flocken aus, welche sich in Natronlauge lösen. Beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz in silberglänzenden Blättchen aus; durch Kohlensäure wird aus der Lösung derselben in Natronlauge das ana-Bromcarbostyril gefällt.

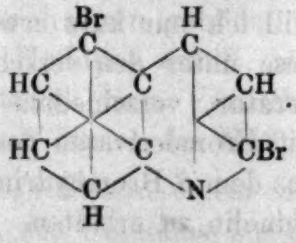
In Alkohol ist dasselbe ziemlich schwer löslich, und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in schönen Nädelchen, welche erst bei 300° schmelzen.

Eine Brombestimmung führte zur Formel: C_9H_5BrOHN.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	35,69	35,2 %.

Das Kalisalz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in vier- und sechsseitigen, silberglänzenden Täfelchen.

XIII. ana-α-Dibromchinolin.



Behandelt man das ana-Bromcarbostyril mit Phosphorpentabromid, so geht dasselbe glatt in das ana-α-Dibromchinolin über. Auch hier ist es rathsam, nicht über 100° zu gehen, und nach ungefähr zwei Stunden die Reaction zu unterbrechen. Man neutralisirt mit kohlensaurem Natron und destillirt mit Wasserdampf. Die übergehenden farblosen Flocken werden in Alkohol, in welchem sie leicht löslich sind, gelöst, und beim Erkalten scheidet sich das ana-α-Dibromchinolin in

Form kleiner Nädelchen aus. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 86°.

Eine Brombestimmung rechtfertigte die Formel $C_9H_5Br_2N$.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	55,75	55,91 %

Die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf das γ-Bromchinolin ist bereits vor Beginn dieser Arbeit von H. Decker auf das eingehendste stndiert worden und hat zu sehr interessanten Resultaten geführt; dieselben werden in kürzester Zeit veröffentlicht werden.[1])

Eine Addition von unterchloriger Säure an das ortho-Bromchinolin konnte auf gewöhnliche Weise nicht bewirkt werden.

Einhorn und Lauch[2]) haben ebenfalls die Beobachtung gemacht, dass sich orthosubstituirte Chinoline gegen unterchlorige Säure anders verhalten, wie die andern Substitutionsprodukte, sehr wahrscheinlich bilden sich sofort Dichlorsubstitutionsprodukte.

Von den 21 isomeren Dibromchinolinen wären nunmehr 14 bekannt, es fehlen daher noch 7, nämlich das o-α-Dibromchinolin und noch diejenigen, welche ein Bromatom in β-Stellung haben.

Um zu letzteren zu gelangen, habe ich verschiedene Versuche gemacht, welche jedoch alle ein negatives Resultat hatten.

Zum Schluss will ich nur kurz erwähnen, dass ich die Skraup'sche Synthese unter den verschiedensten Umständen (verschiedene Temperatur, verschiedene Entwässerungs- und Oxydationsmittel) mit Bromderivaten des Glycerins ausführte.

So hoffte ich aus dem β-Bromhydrin oder dem β-Dibromhydrin das β-Bromchinolin zu erhalten. Es zeigte sich jedoch stets, dass sich bei der Reaction Bromwasserstoffsäure abspaltete und Chinolin entstand. Epibromhydrin in gleicher Weise behandelt, spaltet ebenfalls Bromwasserstoffsäure ab.

Die Untersuchungen werden im Freiburger Universitätslaboratorium von Herrn Prof. Dr. Ad. Claus fortgesetzt.

Crefeld, im April 1891.

---

[1]) Vergl. Ber. 24, 691.
[2]) Ann. Chem. 243, 361.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXXVII. Ueber die Halogenalkylate des p-Oxychinolins und die aus ihnen durch Einwirkung von Alkalien entstehenden quaternären Ammoniumhydroxyde;

von

Ad. Claus und H. Howitz.

Bei Gelegenheit unserer letzten Mittheilung[1]) über die Halogenalkylate des o-Oxychinolins haben wir zum Schluss hervorgehoben, dass in ganz anderer Weise, als wie wir es für diese Derivate des o-Oxychinolins constatirt haben, für die entsprechenden Additionsprodukte des p-Oxychinolins die Umsetzung mit den Alkalien ihren Verlauf nimmt. — Wir haben die damals angekündigten Untersuchungen jetzt bis zu einem gewissen Grad abgeschlossen und dabei die ebenso wichtige, wie interessante Thatsache festgestellt, dass aus den Halogenalkylaten des p-Oxychinolins durch Alkalien sowohl, wie durch feuchtes Silberoxyd die entsprechenden quaternären Ammoniumoxydhydrate in fassbarer und haltbarer Form und vor Allem mit den charakteristischen, den wahren quaternären Ammoniumhydroxyden allgemein eigenthümlichen Eigenschaften gebildet werden. Und damit ist denn endlich die Hoffnung erfüllt, in der ich seit länger als 10 Jahren unentwegt diese Versuche immer wieder von neuem habe aufnehmen lassen, die Hoffnung[2]):

„bei irgend einem, vielleicht einem complicirter zusammengesetzten Derivat des Chinolins bei der Zersetzung seiner Halogenalkylate durch Alkalien einmal zu der directen Untersuchung zugänglicheren, in ihrer primären Entstehungsform fassbaren Produkten zu gelangen!“ —

Die durch Kali oder Ammoniak aus den Halogenalkylaten des p-Oxychinolins ausgeschiedenen Basen lösen

[1]) Dies Journ. [2] 42, 232.

[2]) Siehe z. B.: Claus u. Decker, dies. Journ. [2] 39, 307.

sich leicht in Wasser, auch in kaltem, weniger leicht in Alkohol; aus diesen, selbst noch in grosser Verdünnung stark alkalisch reagirenden Lösungen krystallisiren die Basen in schönen grossen, krystallwasserhaltigen Krystallen, welche nach dem Trocknen an der Luft hygroskopisch, sonst aber durchaus beständig sind. In Säuren lösen sie sich sehr leicht und bilden damit Salze, die mit den ursprünglichen Additionsprodukten, oder mit den aus denselben durch doppelte Umsetzung mit Salzen entstehenden Verbindungen identisch sind. — Die wässrigen ebenso wie die alkoholischen Lösungen dieser Basen nehmen reichlich Kohlensäure auf; und zwar, wie die damit verbundenen Farbenänderungen der Lösungen, sowie das Verschwinden der alkalischen Reaction deutlich erkennen lassen, offenbar unter Bildung der kohlensauren Salze. Allein in fester Form lassen sich die letzteren nicht isoliren, und auch, wenn man die mit Kohlensäure gesättigten alkoholischen Lösungen mit Aether versetzt, so fallen nicht die Carbonate, sondern die freien Basen aus. — In Aether sind diese Basen absolut unlöslich. — Und damit ist an einem Beispiel in unangreifbarer Form der schwerwiegende Nachweis geliefert,

„dass diejenigen basischen quaternären Abkömmlinge des Chinolins, welche wirklich Ammoniumhydroxyde sind, auch die für die letztere Art von Verbindungen nachgewiesene und sonst als charakteristisch für dieselben allgemein anerkannte Eigenschaft der Unlöslichkeit in Aether besitzen."

Die Krystalle der p-Oxychinolin-alkylhydroxyde enthalten, wie schon erwähnt wurde, Krystallwasser, welches sie beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum leicht und ziemlich rasch verlieren. Die entwässerten Basen können übrigens noch ein Mol. Wasser abgeben, und das kann erreicht werden einerseits ziemlich rasch durch Behandeln in der geeigneten Weise mit einem auf 60°—70° erwärmten, trocknen Luftstrom, andererseits durch längeres (10—14-tägiges) Stehen im Vacuum, in welchem sich zur vollständigen Austrocknung Schalen mit Schwefelsäure und zugleich solche mit Aetzkali befinden. — Die in der einen oder andern Weise erhaltenen Anhydride, die man als eine Art Betaïne auf-

fassen und etwa als Phenolbetaïne bezeichnen kann, ziehen mit grosser Begierde Wasser an und liefern wieder in quantitativer Ausbeute beim Behandeln mit Wasser die Ammoniumhydroxyde, beim Behandeln mit Säuren die ursprünglichen Alkylate des p-Oxychinolins. — Erhitzen auf höhere Temperatur vertragen die Basen sämmtlich nicht: Die krystallisirten Ammoniumhydroxyde schmelzen beim Erhitzen auf 100° zum Theil in ihrem Krystallwasser, verlieren letzteres bei dieser Temperatur vollständig und die entwässerten Substanzen schmelzen erst in höherer Temperatur unter lebhafter Zersetzung. — Die hierbei entstehenden, sowie diejenigen Produkte, welche durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln gebildet werden, haben wir noch nicht weiter untersucht, behalten uns aber deren Studium hiermit ausdrücklich vor.

Wie in meinen früheren Publicationen wiederholt ausgeführt ist, halte ich die durch Einwirkung von Alkalien aus den Halogenalkylaten des Chinolins und seiner Derivate entstehenden Basen, welche in Aether löslich sind, nicht für Ammoniumhydroxyde, sondern für eine besondere Art von Ammoniumbasen, die sich von den quaternären Ammoniumhydroxyden wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie die fünfte Stickstoffvalenz nicht durch Hydroxyl gesättigt, sondern mit einer Kohlenstoffvalenz gebunden enthalten; dass sie also aus den Halogenalkylaten durch Abspalten von Halogenwasserstoff bei der Verseifung entstehen. Hätten die früheren Erfahrungen an der Richtigkeit dieser meiner Auffassung noch irgend einen Zweifel gestattet, so würde dieser jetzt, nachdem wir in den Umsetzungsprodukten der p-Oxychinolin-Halogenalkylate richtige quaternäre Ammoniumhydroxyde der Chinolinreihe kennen gelernt haben, gegenüber den Eigenschaften der letzteren vollkommen haben schwinden müssen.

Bekanntlich ist meiner Anschauung von der Natur dieser in Aether löslichen Ammoniumbasen die Behauptung entgegengestellt, dieselben seien allerdings nicht die Ammoniumoxydhydrate selbst, sondern deren Anhydride: Und es scheint mir angebracht, hier ein für alle Mal diese Hypothese

von den anhydrischen Diammoniumoxyden, die sich aus der irrthümlichen Auslegung einer zuerst von La Coste gemachten Beobachtung entwickelt hat, zu erledigen. Allerdings hat La Coste[1]) aus den ätherischen Lösungen der quaternären Ammoniumbasen, welche er aus Monobromchinolinjodmethylat und aus einem Dibromchinolinjodmethylat gewonnen hatte, nach dem Verdunsten dieser Lösungen Verbindungen erhalten, deren Analysen auf die Zusammensetzungen solcher Diammoniumoxyde annähernd stimmen; aber La Coste hat ganz richtig auch zugleich die Thatsache hervorgehoben, dass diese Produkte von der empirischen Zusammensetzung derartiger Diammoniumoxyde basische Eigenschaften nicht mehr besitzen, dass sie wenigstens, wenn sie rein sind und nicht noch von den ursprünglichen Basen als Verunreinigung enthalten, mit Säuren sich nicht zu den ursprünglichen Alkylaten wieder vereinigen, sondern, z. B. aus concentrirter Salzsäure, in der sie sich beim anhaltenden Kochen lösen, beim Erkalten unverändert wieder ausfallen. Für die Basen selbst hat also La Coste diese Formel von Ammoniumoxyden niemals in Anspruch genommen, oder in Anspruch nehmen können. Wenn man nun in dem Aufsatz von Möller[2]): „Ueber die Jodalkylate des Chinaldins“ liest:

> „Die Base ist zu Folge der Analyse demnach ein Anhydrid von der Zusammensetzung: $(C_{10}H_9N.CH_3)_2O$; und dieses Resultat stimmt überein mit den Beobachtungen von La Coste, der analoge Verbindungen aus dem Jodmethylat des Chinolins und des Bromchinolins erhielt“

so liegt die Unrichtigkeit dieser Schlussfolgerung klar auf der Hand.

In die Richtigkeit der von Herrn Möller (a. a. O.) mitgetheilten Analysen irgend wie Zweifel zu setzen, liegt absolut kein Grund vor; allein dieselben beweisen andererseits auch nicht das Geringste für die Zusammensetzung der Basen, von welchen sich die von ihm dargestellten und mit den Halogen-

---

[1]) Ber. 15, 190.
[2]) Ann. Chem. 242, 303.

alkylaten identisch befundenen Salze ableiten. Dass aus den ätherischen Lösungen der durch Alkalien erhaltenen Basen, wenn man sie direct mit Jodwasserstoffsäure ausschüttelt, wieder die ursprünglichen Jodalkylate des Chinaldins gebildet werden, entspricht genau den von mir für die analogen Reactionen des Chinolins[1]) schon lange vorher festgestellten Thatsachen, ist also durchaus nichts neues. Wenn aber Herr Möller die von ihm analysirten Substanzen — einerlei ob sie direct durch Auswaschen und Trocknen der mit Kali erhaltenen Fällungen oder nach Auflösen derselben in Aether durch Verdunsten dieser Lösungen dargestellt waren — in dieser Form nur etwas untersucht hätte, so würde er nicht haben übersehen können, dass dieselben, wenigstens in soweit ihnen wirklich die den angeführten Analysen entsprechende Zusammensetzung zukommt, gar keine basischen Eigenschaften mehr besitzen, dass also die ursprünglichen Halogenalkylate aus ihnen nicht wieder erhalten werden können. — Dass diese nicht mehr basischen, zum Theil schön krystallisirenden Verbindungen in der That, wie ich es sogleich bei ihrem ersten Bekanntwerden ausgesprochen[2]) hatte, Produkte einer leicht und rasch an der Luft sich vollziehenden Oxydation der sauerstofffreien Ammoniumbasen sind, hat in einer Reihe von Untersuchungen, die ich in den letzten Jahren mit Kickelhayn, Gabriel, Zwick u. A. über entsprechende Derivate der Cinchoninsäure und des Cinchonins ausgeführt habe, und über die in nächster Zeit berichtet werden soll, seine volle Bestätigung gefunden.

Kann man nach dem Gesagten darüber nicht zweifelhaft sein, dass die aus den Alkylaten des Chinolins und seiner bisher untersuchten Abkömmlinge entstehenden quaternären Basen einer andern Klasse von Ammoniumbasen zugehören, als die im Folgenden beschriebenen quaternären Ammoniumoxydhydrate, die aus den Halogenalkylaten des p-Oxychinolins bei den analogen Reactionen gebildet werden, so wirft sich die interessante Frage auf, mit welchem

---

[1]) Vergl. Claus u. Himmelmann, Ber. 13, 2047. (1881.)
[2]) Ber. 13, 479.

speciellen Umstand, oder besser gesagt, mit welcher besondern Eigenthümlichkeit in der Constitution des p-Oxychinolins dieses abweichende, bisher einzig in seiner Art dastehende Verhalten bei der Umsetzung seiner Halogenalkylate in Zusammenhang zu bringen ist. Dass das Vorhandensein der Hydroxylgruppe als solcher nicht der maassgebende Factor ist, geht aus den früher beschriebenen Reactionen der Halogenalkylate des o-Oxychinolins unwiderlegbar hervor; denn wenn für die letzteren auch die Entstehung eigenartiger Zwischenprodukte, deren Bildung sich zweifellos auf Rechnung des vorhandenen Hydroxyls zurückführt, constatirt worden ist, so werden doch andererseits bei vollständiger Umsetzung mit Alkalien Ammoniumbasen zur Entstehung gebracht, die durch ihre Neigung zum Verharzen, wie vor Allem durch ihre Löslichkeit in Aether sich als zu den bekannten, sauerstofffreien Chinoliniumbasen gehörend kennzeichnen. — Neben der, also durch ihr Vorhandensein allein nicht maassgebenden, Hydroxylgruppe ist als zweiter, eventuell die specifische Reactionsfähigkeit des p-Oxychinolins bewirkender Factor die Paraständigkeit derselben in Berücksichtigung zu ziehen. Zunächst interessirte es uns, bei Beleuchtung dieser Frage den Einfluss, den das Vorhandensein von verschiedenen andern Substituenten in der p-Stellung auf die Umsetzungsfähigkeit der Halogenalkylate solcher Chinolinderivate etwa ausübt, überhaupt kennen zu lernen. Wir haben daher in diesem Sinn das p-Bromchinolin, das p-Chlorchinolin und das p-Nitrochinolin einem wiederholten, eingehenden Studium unterzogen und sind dadurch nur in um so überzeugenderer Weise zu dem Resultat gekommen, dass die Halogenalkylate dieser Verbindungen in vollster Analogie mit denen des einfachen Chinolins zu Ammoniumbasen führen, die sich von den aus dem p-Oxychinolin entstehenden Ammoniumhydroxyden scharf unterscheiden.

Wie man sieht, ist es also das Vorhandensein des Hydroxyls in der Parastellung, oder präciser gesagt: das Zusammentreffen dieser beiden Umstände, was die eigenartige Reaction der Halogenalkylate des p-Oxychi-

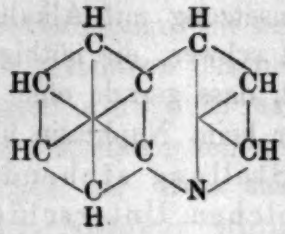
nolins bei ihrer Umsetzung mit Alkalien bedingt. Und mir scheint es auch nicht schwer, die nöthige Erklärung dafür zu geben, wie es kommt, dass gerade eine in Parastellung — oder besser nach der beim Naphtalin üblichen Bezeichnungsweise: in einer β-Stellung stehende Hydroxylgruppe es vermag, einen solchen Unterschied in dem Verhalten des p-Oxychinolins gegenüber dem des Chinolins und der meisten seiner bis jetzt bekannten Abkömmlinge hervorzurufen.

Wie früher[1]) des Ausführlichen gezeigt ist, können in den Chinolinen ebenso, wie im Naphtalin, nicht beide Ringsysteme zur vollen centralen Bindung gelangen, sondern eins derselben muss sich mit der partiellen viervalenzigen Centralbindung begnügen. Wie gleichfalls früher auseinander gesetzt, sprechen die allgemeinen Eigenschaften, wie auch die Synthese dafür, dass im Chinolin der stickstofffreie Ring die volle Centralbindung enthält, der stickstoffhaltige Ring, die sogen. Pyridinseite, dagegen auf die partielle Centralbindung beschränkt ist, während im Isochinolin die centralen Bindungen im umgekehrten Sinn vertheilt sind. — In einem derartigen System von zwei oder mehr Ringen, in welchem in Folge seiner Construction der eine oder andere Ring nicht zur vollen Centralbindung gelangt, drückt dieser letztere der ganzen Verbindung ein eigenes Gepräge, einen specifischen Charakter auf, der in gewissen Reactionen zur Geltung kommt. Ein solcher Ring mit unvollkommner Centralbindung repräsentirt eine Atomgruppe, die — wie ich mich früher einmal[2]) ausdrückte

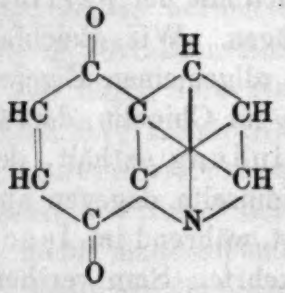
> „mit allen Kräften darauf spannt, ihre Bindungsform zu einer stabilen zu ändern und womöglich auf Kosten von Valenzen der vorhandenen vollen centralen Bindung selbst sich zu einer entsprechenden Bindung zu schliessen. Eine Atomgruppe, die also, so zu sagen, fortwährend in das Bindungssystem des benachbarten Ringes mit voller Centralbindung störend einzugreifen strebt."

Dieses Streben kann nun unter bestimmten Umständen zum Effect kommen. Und, um wieder auf das Chinolin speciell zurückzukommen, so wird für diese Verbindung:

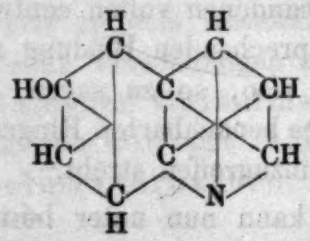
[1]) Dies. Journ. [2] 42, 31 ff. u. 45 ff.
[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 42, 467.



ein solcher Wechsel der vollen centralen Bindung von dem stickstofffreien zum stickstoffhaltigen Ring z. B. erfolgen, wenn an dem ersteren die Oxydation zu einer α-Chinonbindung bewirkt wird, so dass dem Chinochinolin die schon in dem citirten Aufsatz[1]) angeführte Structurformel:



zuzuschreiben ist. Nach dem bei der Entwicklung der Constitution des Naphtalins über die theoretischen Beziehungen der Naphtole[2]) und über ihre Structurformeln Ausgeführten wird man folgerichtig auch für das p-Oxychinolin — als ein dem β-Naphtol entsprechendes Chinolinderivat — constatiren müssen, dass in ihm mit dem Eintritt der Hydroxylgrupe in eine β-Stellung des Benzolringes die volle, sechsvalenzige Centralbindung von dem letzteren auf den Pyridinring übergegangen ist. — Dem p-Oxychinolin kommt danach die folgende Constitutionsformel zu:



und mit ihr ist eine einfache, durch ihre Uebereinstimmung mit einer ganzen Reihe anderer Erscheinungen geradezu über-

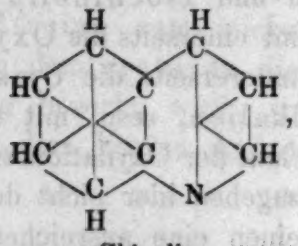
[1]) Dies. Journ. [2] 42, 47. [2]) Das. 42, 37.

raschende Erklärung für die sonst wohl schwer verständliche Thatsache gewonnen, dass das p-Oxychinolin bei der oben allgemein beschriebenen Umsetzung seiner Halogenalkylate ein von dem Chinolin und seinen meisten Abkömmlingen so wesentlich verschiedenes Verhalten zeigt.

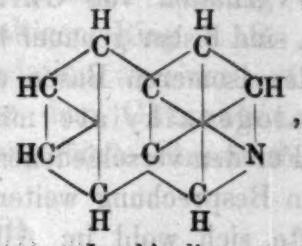
Als Reactionen, die besonders scharf den Unterschied in dem Verhalten von Chinolin und Isochinolin charakterisiren, sind bisher genauer bekannt einerseits die Oxydation der beiden isomeren Basen und andererseits die Umsetzung ihrer Halogenalkylate mit Alkalien, resp. mit Silberoxyd. Für den verschiedenen Verlauf der Oxydationsvorgänge, auf deren Besprechung weiter einzugehen hier nicht der Platz ist, dürfte sich wohl im Allgemeinen eine ausreichende Erklärung aus der differenten Stellung, welche die Stickstoffatome in den beiden Ringsystemen (als α und β) einnehmen, herleiten; während für die zweite der genannten Reactionen das Gleiche nicht zugegeben werden kann. Die Isochinolinhalogenalkylate[1]) bilden bekanntlich unter der Einwirkung von Silberoxyd die entsprechenden, in Aether unlöslichen quaternären Ammoniumoxydhydrate, welche in ihren Salzen wieder die ursprünglichen Alkylate repräsentiren — durch Alkalien werden sie dagegen in andere Basen übergeführt, deren Salze mit den ursprünglichen Alkylaten nicht identisch sind. Im vollsten Gegensatz hierzu besteht ein solcher Unterschied in der Reaction von Silberoxyd oder von Alkali für die Halogenalkylate des Chinolins nicht, aus ihnen bilden beide Reagentien die gleichen Basen, welche mit Säuren zwar auch die ursprünglichen Alkylate regeneriren, aber durch ihre Löslichkeit in Aether, sowie durch ihr Verhalten gegen Alkohole sich von den Ammoniumhydroxyden wesentlich und unverkennbar unterscheiden. Und zu einer genügenden Erklärung für diese Unterschiede von geradezu principieller Bedeutung ist die Verschiedenheit der α-, resp. β-Beziehung des Stickstoffatomes im Chinolin, resp. Isochinolin bei sonst gleicher Constitution dieser beiden Basen nicht ausreichend. Dagegen liegt wohl nichts näher, als die inneren Bindungsverhält-

[1]) Claus u. Edinger, dies. Journ. [2] 38, 491.

nisse der einzelnen Ringe mit diesem Unterschied der Reactionsfunctionen in Zusammenhang zu bringen und den Grund für die reactionelle Verschiedenheit des Chinolins und des Isochinolins in der verschiedenen Vertheilung der centralen Bindungen in ihnen zu suchen, so wie es in den auch bereits früher gegebenen Formeln:



Chinolin



Isochinolin

seinen Ausdruck findet.

Man gelangt auf Grund dieser Betrachtung zu dem Schluss, dass in solchen Ringsystemen mit zum Theil unvollständigen Centralbindungen die letzteren einen wesentlichen Einfluss auf die stickstoffhaltigen Ringe in Betreff ihrer basischen Beziehungen, ihres basischen Charakters ausüben; dass dieser Einfluss besonders in solchen Reactionen, wie sie die Umsetzung der quaternären Ammoniumsalze, die von diesen tertiären Basen sich ableiten, darbietet, zur Geltung kommt und — je nach der näheren oder entfernteren Relation der partiellen Centralbindung zu dem Ringstickstoff — mehr oder weniger prägnant, oder in der einen oder der andern Form hervortritt. — In der That steht eine ganze Reihe von Thatsachen mit dieser Auffassung in dem vollkommensten Einklang, und am Ende muss es schliesslich auch ganz verständlich und natürlich erscheinen, dass gerade bei so difficilen Substanzen, wie es doch, wenn man von den einfachsten Fällen absieht, im Allgemeinen nun einmal die quaternären Ammoniumbasen sind, derartige unbefriedigte Verhältnisse der Kernbindung, wie die aus innern Gründen bedingten partiellen Centralbindungen nach meiner Ansicht repräsentiren, zum actuellen Ausdruck gelangen; dass diese, auf eine Aenderung spannenden innern Bindungsverhältnisse die günstige Gelegenheit der Umsetzung dieser quaternären Ammoniumverbindungen nicht vorübergehen lassen, ohne in die Reaction einzugreifen

und eventuell auf den ganzen Verlauf der Reaction einen entscheidenden Einfluss auszuüben. — So sehen wir — um diese Betrachtung nun an der Hand des Experimentes weiter zu verfolgen — für die Halogenalkylate des Chinolins und des Isochinolins durch Alkalien in der Kälte die Zersetzung, d. h. die Abscheidung von Basen vor sich gehen, wie sie sonst, in einfachen Fällen, d. h. wenn nicht noch ein weiterer, die Umsetzung begünstigender Factor mit ins Spiel kommt, im Allgemeinen nicht gewöhnlich ist. Es entstehen aber unter diesen Umständen durch die Alkalien aus dem Chinolin und dem Isochinolin diese Basen nicht in analoger Weise: Im Gegentheil. Denn die aus den Halogenalkylaten des ersteren entstehenden Basen enthalten zweifelsohne die Alkyle noch in der alten Weise wie vorher an den Stickstoff gebunden, sie regeneriren daher beim Zusammenkommen mit den betreffenden Halogenwasserstoffen wieder die ursprünglichen Alkylate. Die Halogenalkylate des Isochinolins dagegen liefern bei dieser Zersetzung durch Kali unter gleichen Versuchsbedingungen Basen, deren halogenwasserstoffsaure Salze nicht mit den ursprünglichen Halogenalkylaten identisch sind, also Basen, für deren Bildung, wenn man nicht noch weitergehende Zersetzungen, mit Hydrirung[1]) etc. voraussetzen will, wenigstens eine Wanderung der Alkylreste vom Stickstoff weg angenommen werden muss.

Ohne jedoch hier eine bestimmte und speciellere Ansicht über den Vorgang dieser Umsetzung zum Ausdruck zu bringen, genügen die einfachen Thatsachen an sich, um für die Bedeutung der differenten Constitutionsformeln, wie sie auf Grund der innern Bindungsverhältnisse für das Chinolin und das Isochinolin oben aufgestellt worden sind, eine ausserordentlich deutliche und verständliche Illustration zu liefern. — Und in vielleicht noch klarerer Weise tritt der Unterschied, den es macht, ob die partielle Centralbindung direct oder nur indirect mit dem Stickstoff in Beziehung steht, bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Halogenalkylate der beiden Chinoline hervor.

---

[1]) Vergl. Hofmann, Ber. 14, 1467. — Edinger, dies. Journ. [2] 41, 357.

Die entferntere Beziehung, in welcher zu dieser partiellen Centralbindung der Stickstoff im Isochinolin steht, vermag nicht die normale Einwirkung des Silberoxydes zu stören; daher entstehen die normalen quaternären Isochinolinalkylhydroxyde. Die directe Verknüpfung der unvollständigen centralen Bindung mit dem Stickstoffatom im Chinolin bringt dagegen für die Umsetzung der Halogenalkylate dieser Base auch mit diesem Reagenz ihren eingreifenden Einfluss zur Geltung und lässt daher nicht die entsprechenden Ammoniumoxydhydrate, sondern auch durch Silberoxyd dieselben, in Aether löslichen Ammoniumbasen, wie durch Alkali, zur Entstehung kommen. — Nun aber ergiebt es sich, wenn man die oben aufgeführte Structur der inneren Bindungen für das p-Oxychinolin anerkennt, als ein logisches Postulat dieser Betrachtungen, dass aus den Halogenalkylaten dieser Base durch Silberoxyd — in vollster Uebereinstimmung mit dem Ergebniss des Experimentes — die entsprechenden Ammoniumhydroxyde hervorgehen müssen. Und wenn das durch das Experiment erzielte Resultat sogar noch über dieses Postulat hinaus gelehrt hat, dass aus den quaternären Ammoniumsalzen des p-Oxychinolins auch durch Kali, sogar durch Ammoniak, dieselben Ammoniumoxydhydrate abgeschieden werden, so steht auch diese interessante Thatsache nicht im Entferntesten mit den hier vertretenen Anschauungen im Widerspruch; sie zeigt vielmehr nur, dass der partiellen Centralbindung in dem stickstofffreien Ring für die Eigenschaften der p-Oxychinolinhalogenalkylate wohl noch insofern ein Einfluss zugeschrieben werden mag, als die Zersetzung dieser quaternären Ammoniumsalze durch Alkalien in der Kälte überhaupt erfolgt, — dass aber für den Verlauf dieser Umsetzung in Bezug auf die Natur der dabei entstehenden Basen die betreffende Centralbindung unter diesen Umständen, in Verbindung mit einer β-ständigen Hydroxylgruppe, einen Einfluss nicht mehr ausübt. Und man wird hiernach nicht verkennen, wie im Gegentheil der aus diesen experimentellen Beobachtungen in der Chinolinreihe sich ergebende Schluss auf das vortrefflichste harmonirt mit der bei einer ganz andern Gelegenheit aus gewissen Erfahrungen in der Naphtalinreihe

gezogenen Consequenz, dass ein β-ständiger Hydroxylrest in solchen mehrkernigen Ringsystemen die partielle Centralbindung zu sich zieht, und derselben also einen gewissen Halt, eine gewisse Stabilität verleiht. — Im Isochinolin ist ein solcher Halt der vom stickstoffhaltigen Ring getrennten, partiellen Centralbindung nicht gewährt, und sie greift daher, wie der Versuch lehrt, noch in die Umsetzung der Halogenalkylate durch Kali mit ein. Wird aber in das Isochinolin an eine der β-Stellen des Benzolringes eine Hydroxylgruppe eingeführt, dann muss auch hier dieses Eingreifen aufhören, und die beiden, sich so ableitenden β-Oxyisochinoline müssen ebenso, wie das bisher noch nicht beschriebene m-Oxychinolin, aus ihren Halogenalkylaten auch unter der Einwirkung von Alkali die ächten quaternären Ammoniumoxydhydrate zur Entstehung kommen lassen.

Versuche, um der Entscheidung der zuletzt berührten Fragen durch das Experiment näher zu treten, sind bereits angebahnt. So hat Herr Massall bereits für das m-Oxychinolin eine, wenn auch vor der Hand noch recht umständliche Darstellungsart aufgefunden, und es ist zu hoffen, dass wir in absehbarer Zeit die genügende Menge Material besitzen werden, um die auch sonst noch manches Interesse bietende Reaction mit dieser Base ausführen und damit in dieser Richtung einen weiteren Beleg für die entwickelte Anschauung gewinnen zu können.

Inzwischen sind wir in der angenehmen Lage, eine nicht weniger wichtige, in entgegengesetzter Richtung hin sich folgernde Consequenz unserer Theorie als durch das Experiment in überraschender Weise bestätigt mittheilen zu können. — Wenn man nämlich in dem p-Oxychinolin die Hydroxylgruppe durch Einführung eines Alkylrestes ätherificirt, dann müssen, in logischer Schlussfolgerung aus den theils oben, theils früher bei derartigen Betrachtungen in der Naphtalinreihe[1]) abgeleiteten Grundsätzen, diese p-Alkyloxychinoline sich in ihrem Verhalten bis zu einem gewissen Grad dem Isochinolin vor Allem insofern nähern, dass bei der Umsetzung ihrer Halogenalkylate nicht mehr durch Silberoxyd

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 42.

und durch Alkali die gleichen Basen als Produkte entstehen können.

Das trifft nun in der That in der prägnantesten Weise zu!

Wir haben die Versuche mit p-Metoxychinolin-methyljodid und mit p-Aethoxychinolin-äthyljodid — resp. bei Wiederholung, um in concentrirterer wässriger Lösung arbeiten zu können, mit den durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellten, in Wasser viel leichter löslichen Chloriden — ausgeführt, und zwar so, dass die Reaction stets in hohen Gefässen unter einer Aetherschicht verlief.

Durch Silberoxyd entsteht, unter Gelbfärbung der wässrigen Lösung das in Aether absolut unlösliche p-Alkyloxychinolin-alkyloxydhydrat, welches aus den concentrirten wässrigen Lösungen nach Zugabe der nöthigen Menge Alkohol durch Aether gefällt werden kann in Form glänzender, gelber Nadeln, die auch aus Alkohol unverändert krystallisiren und mit Alkohol ein Alkoholat nicht bilden.

Durch Kali entsteht, gleichfalls unter intensiver Gelbfärbung, eine beim Schütteln, beim Arbeiten in concentrirter wässriger Lösung fast vollständig, beim Arbeiten in verdünnter wässriger Lösung reichlich, in den Aether gehende und denselben gelbroth färbende Base. — Dieselbe hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers als gelbe, weiche, halbölige, halbdurchsichtige Masse, die sich an der Luft bald in einen prachtvollen purpurvioletten Farbstoff verwandelt und überhaupt alle charakteristischen Eigenschaften der so beschriebenen sauerstofffreien Basen, wie sie aus dem Chinolin und den meisten seiner Abkömmlinge entstehen, besitzt, auch beim vorsichtigen Krystallisiren aus Alkohol Krystalle des Alkoholates liefert. Die frisch dargestellte Base bildet, am besten wenn man ihre ätherische Lösung mit Salzsäure ausschüttelt, wieder das Chloralkylat des p-Alkyloxychinolines.

Wenn diese zuletzt kurz beschriebenen Untersuchungen der p-Alkyloxychinolin-halogenalkylate einen interessanten Beitrag für die theoretische Auffassung der hier besprochenen Vorgänge und Erscheinungen geliefert und im Speciellen gewissermassen eine Probe auf die Berechtigung der

für das Chinolin entwickelten Theorie gestattet haben, so haben sie andererseits auch im Allgemeinen bei ihrem Vergleich mit den für die entsprechenden Derivate des o-Oxychinolins gewonnenen Resultaten eine werthvolle Bestätigung der früher für den Unterschied von α-Naphtol und β-Naphtol geltend gemachten Anschauung ergeben. Denn, ebenso wie früher für das o-Oxychinolin selbst, haben wir jetzt für das o-Methoxychinolin und in Gemeinschaft mit Dr. Vis für das o-Aethoxychinolin nachgewiesen, dass deren Halogenalkylate bei der Behandlung mit Silberoxyd und mit Alkali immer nur die in Aether löslichen Basen, die sich in dem wiederholt hervorgehobenen Verhalten von den Ammoniumoxydhydraten scharf unterscheiden, bilden und niemals Ammoniumhydroxyde entstehen lassen; dass also auch in diesen Reactionen der Unterschied der α-ständigen und der β-ständigen Hydroxyle scharf ausgeprägt als ein wesentlicher sich zu erkennen giebt.

Aber noch in einer andern Beziehung scheinen mir diese Untersuchungen der p-Alkyloxychinolin-halogenalkylate der ganz besonderen Erwähnung werth. Sie haben aus derselben Verbindung einerseits durch Umsetzung mit Silberoxyd zu dem wahren Ammoniumoxydhydrat geführt und andererseits durch Umsetzung mit Kali die davon absolut verschiedene, in Aether lösliche Base, die alle die charakteristischen Eigenschaften der bisher bekannten Chinoliniumbasen bis ins kleinste Detail besitzt, entstehen lassen, und damit, so zu sagen, ad oculos demonstrirt, dass die letzteren nicht auch die Ammoniumhydroxyde sein können — man müsste denn behaupten wollen, dieselbe Verbindung besitze verschiedene, zum Theil die entgegengesetzten Eigenschaften, je nachdem sie durch Silberoxyd oder durch Kali aus ihren Salzen abgeschieden werde. — Und so werden denn wohl endlich einmal die immer wieder von Neuem aufgetauchten Behauptungen über diese Kategorie von Chinolinbasen als Ammoniumoxydhydrate aus unserer Literatur verschwinden.

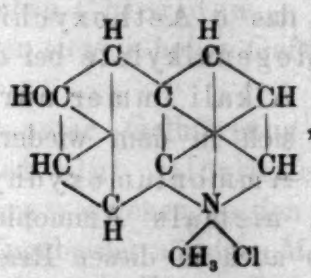
Die zuerst von La Coste[1]) an dem Derivat des Brom-

[1]) La Coste, Ber. 15, 190.

chinolin-methyljodid beobachteten, später von Decker und mir[1]) untersuchten Verbindungen, welche diese interessanten Ammoniumbasen mit den Alkoholen bilden, sind Alkoholate, wie sie die Ammoniumhydroxyde, wenigstens der Chinolinreihe soweit wir sie kennen, nicht bilden. Es sind Alkoholate, deren entsprechende Hydrate — wie in so vielen anderen Fällen — nicht existiren.

---

p-Oxychinolinchlormethylat[2]):



aus dem früher beschriebenen Jodmethylat durch Umsetzung der wässrigen Lösung mit Chlorsilber dargestellt, krystallisirt in langen, glänzenden, hellgelben, durchsichtigen Säulen und Nadeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Sie geben dasselbe beim Erhitzen auf 100° ab und werden dabei undurchsichtig porcellanartig, ohne ihre Form zu verlieren. — Beim Erhitzen im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen bleibt die Verbindung bis 250° unverändert, dann färbt sie sich dunkler bis braun und bei 270°—275° erleidet sie vollständige Zersetzung unter Aufschäumen.

Das Platindoppelsalz: $[C_9H_6.\overset{4}{O}H.N.CH_3Cl]_2.PtCl_4$, fällt als gelbes, krystallinisches Pulver, das beim Liegen an der Luft eine röthlichere Farbe annimmt; es enthält kein Wasser, löst sich etwas in kochendem Wasser, besser in kochendem Weingeist und krystallisirt daraus in kleinen, röthlichen, gleichfalls wasserfreien Nädelchen.

Beide Präparate zersetzen sich bei 255° unter lebhaftem Aufschäumen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	26,74	26,88 %.

---

[1]) Claus u. Decker, dies. Journ. [2] **39**, 309.

[2]) Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] **42**, 232. — Daselbst ist auch die Analyse des Chlorids angegeben.

p-Oxychinolinmethylsulfat:

$$(C_9H_6.\overset{4}{O}H.N)_2.(CH_3)_2.SO_4 + 5H_2O,$$

durch doppelte Umsetzung aus dem Jodmethylat mit schwefelsaurem Silber dargestellt, ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und hinterbleibt beim Eindunsten der Lösung in gelblichen Krusten; aus wässrig alkoholischer Lösung erhält man feine, gelbliche, sich zu einem Filz zusammenlegende Nadeln, die 5 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie beim Erhitzen auf 110° verlieren.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	17,8	17,61 %—18,01 %
S	6,30	6,37 %.

p-Oxychinolin-methyloxydhydrat:

$$C_9H_6.\overset{4}{O}H.N.CH_3OH + H_2O.$$

Diese Base wird aus den Halogenmethylaten sowohl durch Kali und Natron, wie auch durch Ammoniak in wässriger wie in alkoholischer Lösung glatt und ohne jede Nebenreaction erhalten. In gleicher Weise zersetzt feuchtes Siberoxyd die wässrigen wie die alkoholischen Lösungen der Halogenmethylate unter quantitativer Bildung dieser Base. Da dieselbe in Wasser, auch in kaltem, sehr leicht löslich ist, so ist sie bei ihrer Darstellung mittelst der Alkalien in wässriger Lösung von den gebildeten Salzen der letzteren nicht leicht vollständig zu trennen. Wir hatten daher zuerst, ehe wir constatirt hatten, dass die Base unverändert aus Alkohol krystallisirt, das Sulfat zu ihrer Darstellung benutzt und dasselbe in wässriger Lösung titrimetrisch mit Barythydrat zersetzt. In der That gewinnt man auf diesem Wege durch Eindampfen der vom Baryumsulfat abfiltrirten Lösung die reine Base in quantitativer Ausbeute.

Aus dem Methyljodid scheidet man sie am besten durch die berechnete Menge Kalihydrat oder Ammoniak in heisser alkoholischer Lösung ab. Wenn man dazu die richtigen Verhältnisse getroffen hat, dann erstarrt beim Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einem Brei schöner, gelber Nadeln, aus dem man durch Abpressen und Umkrystallisiren die Base leicht rein und in Ausbeute von mehr als 80% gewinnt. — Soll die Base mittelst

Silberoxyd dargestellt werden, so führt man die Umsetzung am besten in concentrirter wässriger Lösung aus, versetzt nachher mit Alkohol und fällt nach der Entfernung des Halogensilbers mit Aether aus. — Nach dem Auswaschen der Fällung mit kaltem Alkohol kann man dann ohne jede Zersetzung aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisiren. Dampft man dagegen die direct aus der Umsetzung mit Silberoxyd erhaltene wässrige Lösung der Base ohne Weiteres ein, so erhält man unter Umständen stark gefärbte unreine Produkte. —

Das p-Oxychinolinmethylhydroxyd ist, wie gesagt, in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus solcher Lösung nur beim langsamen Eindampfen über Schwefelsäure im Exsiccator, und zwar meist in Form von hellgelben, flachen Nadeln. In kaltem Alkohol ist die Base wenig, in kochendem reichlich löslich, sie krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in schönen, hellgelben Prismen. Die wässrige, auch die concentrirte Lösung ist hellgelb, die alkoholische röthlich gefärbt. Beide reagiren stark alkalisch. In Aether ist das Ammoniumhydroxyd absolut unlöslich und wird durch Zusatz desselben zur alkoholischen Lösung in aus gelben Nädelchen bestehenden Flocken gefällt. Chloroform löst nur geringe Mengen und nur beim Erwärmen mit violetter Farbe auf und scheidet das Gelöste beim Erkalten als gelbes Pulver wieder aus.

Die Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser, von dem sie einen Theil sehr leicht abgeben, so dass, wenn man das Trocknen nicht vorsichtig ausgeführt hat, man meist Gehalte von etwas über $^1/_2$ Mol. Wasser bei den Analysen findet. Nach ein- bis zweitägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum ist alles Krystallwasser entfernt und die gleiche Entwässrung wird leicht in einem 60°—70° warmen Strom trockner Luft erreicht. In beiden Fällen hat die Substanz eine dunklere, röthliche Farbe angenommen und ist ausserordentlich hygroskopisch; mit der Aufnahme von Wasser wird die Farbe wieder hellgelb. — Beim Erhitzen auf 100°—110° bleibt die Substanz, abgesehen von Wasserverlust, unzersetzt, färbt sich aber ganz dunkel, fast schwarz; erst bei etwa 200° tritt völlige Zersetzung unter Verkohlung und Gasentwicklung ein.

Eine grosse Anzahl von Anfangs mit nicht genügend getrockneter Substanz ausgeführter Analysen stimmte auf die Formel:

$C_9H_6.OH.N.CH_3OH + {}^1/_2H_2O$,

indem von 63,3%—63,8% C und 6,5%—6,7% H regelmässig gefunden wurden. Durch Eindampfen einer gewogenen Menge mit Salzsäure wurde dann stets genau die nach Abzug des halben Moleküls Wasser sich berechnende Menge des Chlormethylates erhalten. Wie gesagt, war es die dunklere Farbe, die die Base beim Entwässern stets annimmt, und in der wir Anfangs eine tiefere Zersetzung angedeutet glaubten, welche uns vom vollständigen Trocknen abgeschreckt hatte.

Die aus Wasser oder wässrigem Alkohol erhaltenen Krystalle im lufttrocknen Zustand ergaben folgende Resultate:

	Berechnet für $C_9H_6.OH.N.CH_3OH+H_2O$:	Gefunden:
C	61,54	61,23 %—61,54 %
H	6,66	6,73 „ — 7,02 „
N	7,18	7,05 %.

Für diese wasserhaltige Substanz das Molekül Krystallwasser aber direct zu bestimmen, ist mit Schwierigkeiten verknüpft; wie wir jetzt wissen, weil das entwässerte Ammoniumhydroxyd noch ein Molekül Wasser unter Bildung des innern Anhydrids abgiebt, und die Bedingungen, unter denen das Letztere geschieht, nicht wesentlich verschieden sind von denen, welche zum vollständigen Austreiben des Krystallwassers erfordert werden. So erfolgt die Bildung des innern Anhydrids auch schon — wenn auch langsamer — im Vacuum über Schwefelsäure und ebenso im trocknen Luftstrom bei 60°—70°, so dass es eine gewisse Uebung erfordert, um annähernd den Punkt zu treffen, wann das Eine ganz beendet ist, ohne dass das Andere schon merklich eingetreten ist. Leicht ist es dagegen, indirect durch Ueberführen der krystallisirten Base in das entwässerte Chlorid aus dem Gewicht des letzteren das Krystallwasser zu bestimmen.

	Berechnet für $C_9H_6.OH.N.CH_3OH+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,23	9,59 %—9,27 %.

p-Oxychinolinmethylbetaïn: $C_9H_6N(\overset{O}{\diagup\diagdown})CH_3$. Man erhält dieses innere Anhydrid, welches man als ein Phenolbetaïn

bezeichnen kann, wie schon angedeutet, aus dem Ammoniumhydroxyd sowohl durch Entwässern im Exsiccator, wozu aber immer längere Zeit, 12—14 Tage, nöthig ist, wie auch durch höhere Temperatur. Bei einer Wasserbestimmung, welche mit den lufttrocknen, also noch das Krystallwasser enthaltenden gelben Krystallen in der Art ausgeführt wurde, dass dieselben bis zum constanten Gewicht, 14 Tage lang, im Vacuum über Schwefelsäure blieben, ergab sich das folgende Resultat:

	Berechnet für $C_9H_6N.CH_3.O+2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O$	18,46	19,06 %.

Das Anhydrid hat noch die Form der wasserhaltigen Substanz und stellt dunkelrothe, undurchsichtige Nädelchen vor, die ungemein hygroskopisch sind und sich durch Wasseraufnahme wieder in das gelbe, wasserhaltige Ammoniumhydroxyd verwandeln. In Wasser und wässrigem Alkohol löst es sich mit gelber Farbe. Andere Umsetzungen mit Alkoholen etc. haben wir noch nicht studirt. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_6N.CH_3.O$:	Gefunden:
C	75,47	76,03 %
H	5,66	5,83 „

In verdünnten Säuren löst sich das Anhydrid sofort unter Bildung des entsprechenden Alkylates. Mit Salzsäure also entsteht das Chlormethylat durch directe Aufnahme von 1 Mol. Chlorwasserstoff. Als der Versuch quantitativ ausgeführt wurde, ergaben 0,799 Grm. Anhydrid beim Eindampfen ihrer Auflösung in Salzsäure nach dem Trocknen 0.977 Grm. p-Oxychinolinchlormethylat, während die Berechnung nach der Gleichung:

$$C_9H_6N.CH_3.O + HCl = C_9H_6.OH.N.CH_3Cl,$$

0,982 Grm. verlangt. Es wurden also 99,5% der von der Theorie verlangten Ausbeute an Chlormethylat erhalten.

Das p-Oxychinolinmethylcarbonat:

$$(C_9H_6.OH.N)_2.(CH_3)_2.CO_3,$$

entsteht, wenn man Kohlensäure in die wässrige oder in die alkoholische Lösung des Ammoniumhydroxydes einleitet. Das

Gas wird reichlich absorbirt, während die Farbe der Lösung, namentlich der alkoholischen, auffallend heller wird, und die alkalische Reaction derselben nach und nach verschwindet. Versetzt man diese Lösungen mit einer Säure, so documentirt lebhaftes Aufbrausen das Vorhandensein eines kohlensauren Salzes; allein das letztere aus den Lösungen zu isoliren, es in fester Form zu erhalten, ist auf keine Weise zu erreichen. Auch beim Fällen der alkoholischen Lösung durch Aether wird nicht das Salz, sondern das freie Ammoniumhydroxyd abgeschieden. — Ebensowenig lässt sich das getrocknete oder das krystallisirte Ammoniumhydroxyd in fester Form direct mit Kohlensäure in Verbindung bringen. — Das Phenolhydroxyl hat offenbar in der festen Base die Verbindungsfähigkeit derselben gegen Kohlensäure aufgehoben.

---

p-Oxychinolinäthylbromid: $C_9H_6 . \overset{4}{O}H . N . C_2H_5Br$. Dieses Bromäthylat bildet sich leicht, wenn die Componenten einige Stunden im geschlossenen Gefäss auf Wasserbadtemperatur erhitzt werden; doch ist es zur Erzielung guter Ausbeuten wichtig, dass das p-Oxychinolin, das zur Darstellung dient, vollkommen rein ist, sonst erhält man arg verharzte Produkte, deren Reinigung grosse Schwierigkeiten bietet. — Das Bromäthylat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt namentlich aus wässriger Lösung in prachtvollen, grossen, farblosen, glasglänzenden Tafeln und Säulen, die kein Wasser enthalten. Beim Erhitzen bleiben bis 200° die Krystalle ganz unverändert, dann beginnen sie sich zu färben und bei 240°—245° bilden sie eine dunkle, aufgeblähte Masse, die sich unter lebhaftem Aufschäumen in voller Zersetzung befindet.

	Berechnet für $C_9H_6 . \overset{4}{O}H . N . C_2H_5Br$:	Gefunden:
Br	31,49	51,61 %.

Das Bromäthylat ebenso wie die andern, aus ihm durch Umsetzung mit Chlorsilber, Silbersulfat etc. dargestellten Aethylate liefern genau unter den bei den Methylaten besprochenen Versuchsbedingungen das

p-Oxychinolinäthylhydroxyd:

$$C_9H_6 . \overset{4}{O}H . N . C_2H_5OH + H_2O,$$

eine Base, die sich der beschriebenen Methylverbindung in jeder Hinsicht analog verhält. Was etwa als specifisch für das Aethylhydroxyd zu erwähnen ist, beschränkt sich auf das Folgende:

Die Base krystallisirt in glasglänzenden, bernsteinröthlichen, markigen Prismen und Säulen; sie löst sich, wie es scheint, etwas mehr, als die Methylverbindung, in heissem Chloroform und nicht mit violetter, sondern mit rother Farbe. Beim Erhitzen der Krystalle im Luftstrom tritt schon bei 70° Rothfärbung in intensiver Weise ein und überhaupt zeigt sich die Aethylbase von geringerer Beständigkeit, da sie beim Weitererhitzen schon gegen 140° unter lebhaftem Aufschäumen in volle Zersetzung geräth. — Im Uebrigen stimmt sie in allen ihren Eigenschaften auf das vollkommenste mit dem Methylhydroxyd überein.

---

p-Oxychinolinbenzylchlorid:

$$C_9H_6 . \overset{4}{O}H . N . C_7H_7Cl + 1^1/_2 H_2O,$$

wird durch mehrstündiges Erhitzen molekularer Mengen Benzylchlorid und p-Oxychinolin im Wasserbade als dunkelbraungelbe Krystallmasse erhalten. Es bildet nach dem Reinigen farblose, massive Tafeln, die theils gut ausgebildet, theils zu Gruppen verwachsen sind. Wird die heisse concentrirte Lösung rasch zum Abkühlen gebracht, so scheidet sich das Chlorid gern als gelbliches Oel ab, welches dann nur schwierig und langsam zum Krystallisiren zu bringen ist. Auch wenn man die wässrige Lösung längere Zeit gekocht, also z. B. durch Eindampfen concentrirt hat, erhält man die Ausscheidung beim Erkalten leicht in Oelform. Dabei spielt übrigens auch die Reinheit der Verbindung, namentlich die Reinheit des zur Darstellung benutzten Benzylchlorids, eine wesentliche Rolle.

Die Analysen der reinen Tafeln ergaben folgende Resultate:

	Berechnet für $C_9H_6 . OH . N . C_7H_7Cl + 1^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,04	9,43 %
Cl	11,89	11,75 „ .

Beim Erhitzen im Röhrchen bleiben die Krystalle, nachdem sie bei 100° ihr Wasser abgegeben haben und verwittert sind, bis über 200° unverändert, erweichen und bräunen sich gegen 230° und schmelzen bei 235°—237° unter lebhafter Gasentwicklung in voller Zersetzung.

Das Platindoppelsalz: $[C_9H_6 . OH . N . C_7H_7Cl]_2 . PtCl_4$, scheidet sich beim Fällen der wässrigen Lösung des Chlorides mit Platinchlorid zunächst als ein gelbes, schmieriges Produkt aus, das allmählich beim Stehen, schneller beim Bewegen sich in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Es enthält kein Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,11	22,00 %

p-Oxychinolinbenzyloxydhydrat:

$$C_9H_6 . OH . N . C_7H_7OH + 2H_2O.$$

Man erhält diese Base auf alle die beschriebenen Weisen mit Silberoxyd, Kali, Natron, Ammoniak, Baryt etc. Wir haben es am bequemsten gefunden, die Zersetzung mit Ammoniak für die Darstellung zu benutzen. Versetzt man concentrirte Lösungen des Benzylates rasch mit concentrirtem Kali oder Ammoniak, so erhält man zunächst das Salz ölartig, als schwach hellgelbes Oel, ausgesalzen, beim Umschütteln löst sich diese Ausscheidung leicht wieder auf und nun kündigt sich das Eintreten der Zersetzung durch das Entstehen einer intensiven rothen Färbung an. Nach einigem Stehen oder schneller beim Schütteln unter gleichzeitigem Abkühlen bildet sich dann ein reichlicher, ziegelrother, krystallinischer Niederschlag, der das p-Oxychinolinbenzylhydroxyd darstellt. Durch Auswaschen mit etwas kaltem Wasser und einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist die Base rein. Sie enthält in dieser Form 2 Mol. Krystallwasser und die intensive ziegelrothe Farbe ist ihr eigenthümlich, hängt aber nicht etwa mit dem Krystallwasser zusammen, sondern auch das durch Verwittern im Vacuum entwässerte Ammoniumoxydhydrat besitzt noch die intensive rothe Farbe.

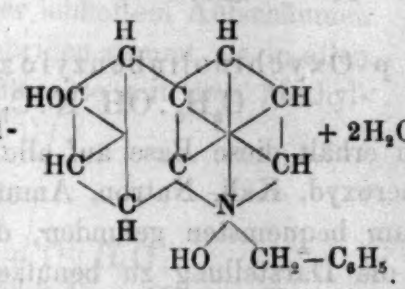
Die wasserhaltigen Krystalle liessen bei der Analyse finden:

	Berechnet für $C_9H_6 . OH . N . C_7H_7OH + 2H_2O$:	Gefunden:
C	66,44	65,54 %
H	6,58	7,06 „ .

Löst man die rothen Krystalle in verdünnter Salzsäure, so verschwindet die rothe Farbe und aus der farblosen Lösung erhält man mit allen den oben beschriebenen Eigenschaften das Chlorbenzylat. — Durch Ueberführen einer gewogenen Menge der krystallisirten Base[1]) in das Chlorbenzylat und Wiegen des letzteren im entwässerten Zustand wurde der Basengehalt und damit auch der Krystallwassergehalt der rothen Krystalle bestimmt.

	Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O$	12,46	13,43 % .

Das p-Oxychinolinbenzylhydroxyd:



$+ 2H_2O$,

krystallisirt beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung in prachtvollen, rothen, grossen, langen Säulen oder kürzern Prismen von der Farbe des Kaliumdichromates. Es ist in kaltem Wasser nur wenig löslich und daher zeigt die kalte Lösung nur verhältnissmässig schwach alkalische Reaction. In heissem Wasser, wie in Alkohol löst sich die Base dagegen leicht und daher reagiren diese Lösungen, die rothgelbe Farbe haben, stark alkalisch: In Aether ist sie vollkommen unlöslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz der genügenden Menge Aether gefällt. Chloroform nimmt von der festen, krystallisirten Base geringe Mengen mit violettrother Farbe auf, vermag aber den wässrigen Lösungen beim Schütteln nichts zu entziehen.

[1]) 0,255 Grm. der wasserhaltigen, krystallisirten Base ergaben 0,237 Grm. des entwässerten salzsauren Salzes. Uebrigens stimmt dieses hier gefundene Plus von 1 % Wasser genau zu dem, in der oben angegebenen und mit derselben Substanz ausgeführten Analyse erhaltenen, Minus im Kohlenstoffgehalt.

Beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum verlieren die Krystalle bald ihre 2 Mol. Krystallwasser, ohne jedoch danach constantes Gewicht zu behalten; die weitere Abgabe des dritten Mol. Wassers erfolgt aber sehr langsam, so dass die nun zu einem dunkelrothen Pulver zerfallende Masse erst nach etwa 14tägigem Trocknen constantes Gewicht zeigt.

Von denselben lufttrocknen Krystallen der Base wurden gleichzeitig drei Proben abgewogen und in folgender Weise untersucht.

Die I. Probe wurde direct analysirt mit folgendem Resultat:

	Berechnet für $C_9H_6.OH.N.C_7H_7OH+2H_2O$:	Gefunden:
C	66,44	66,21 %
H	6,58	6,67 „
N	4,84	4,94 „.

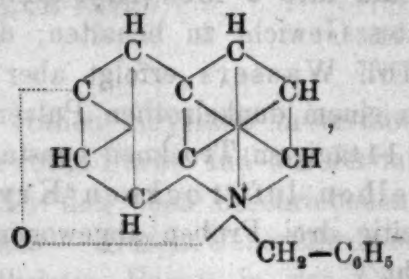
Die II. Probe wurde über Schwefelsäure in den ausgepumpten Exsiccator gebracht: Nach 24 Stunden war sie zu einem rothen Pulver zerfallen und hatte einen Gewichtsverlust von etwa 10% erlitten. Da die 2 Mol. Krystallwasser einen Verlust von 12,46% voraussetzen, wurde sie weiter getrocknet und hatte erst nach Verlauf von weiteren zweimal vierundzwanzig Stunden, also im Ganzen nach dreitägigem Stehen im Exsiccator, den verlangten Verlust, nämlich: 12,62%, erlitten. Die soweit getrocknete Substanz wurde nun gleichfalls analysirt:

	Berechnet für $C_9H_6.OH.N.C_7H_7OH$:	Gefunden:
C	75,89	75,89 %
H	5,93	6,23 „
N	5,53	5,38 „.

Die III. Probe, die im fein gepulverten Zustand in den Exsiccator gebracht wurde, hatte schon nach zweitägigem Trocknen ihr Krystallwasser ziemlich vollständig, nämlich 12,21%, verloren. — Beim weiteren Trocknen betrug aber von nun an für 0,244 Grm. Substanz der Gewichtsverlust innerhalb 24 Stunden immer nur einige Milligramm; constantes Gewicht war erreicht nach im Ganzen 13 Tagen.

	Berechnet für $C_9H_6N.C_7H_7.O+3H_2O$:	Gefunden:
$3H_2O$	18,68	18,60 %.

Die so erhaltene anhydrische Verbindung:



ist ein dunkelrothes Pulver, das mit ungeheuerer Begierde aus der Luft Feuchtigkeit anzieht: Es genügt, das Wägefläschchen nur einen Moment zu öffnen, um an dem Hellerwerden der rothen Farbe an der Oberfläche des Pulvers die Wasseraufnahme zu constatiren.

Deshalb sind auch mit diesem Anhydrid weitere Versuche nicht vorgenommen. In verdünnter Salzsäure löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher das als Ausgangsmaterial beschriebene Chlorbenzylat in den beschriebenen Tafeln mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser wieder erhalten wurde.

Erhitzt man das wasserhaltige, krystallisirte p-Oxychinolinbenzylhydroxyd in etwas grösserer Menge im Luftbad zum Trocknen, so erfolgt schon, wenn die Temperatur längere Zeit 70°—80° beträgt, eine ziemlich vollständige Verharzung, die sich darin kundgiebt, dass die Substanz sich in Salzsäure nicht mehr klar auflöst. —

Erhitzt man rasch einen kleinen Krystall im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen, so wird die Masse gegen 95° weich, schmilzt bei 100° im Krystallwasser und beginnt beim weiteren Erhitzen gegen 120° — 125° unter lebhafter Gasentwicklung der vollen Zersetzung anheimzufallen.

Mit der Darstellung der verschiedenen Salze dieser interessanten Base, sowie mit der Untersuchung ihrer Oxydationsprodukte sind wir gegenwärtig beschäftigt.

(Fortsetzung folgt.)

LXXXVIII. Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat;

von

Ad. Claus.

(Fortsetzung.[1])

Die Salze der p-Xylyloxyessigsäure zeichnen sich fast alle durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser aus. Selbst unter den Salzen der Schwermetalle sind nur wenige durch doppelte Zersetzung darstellbar.

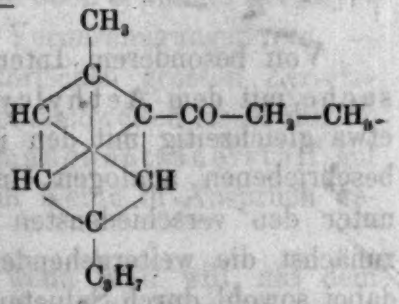
Das neutrale Natronsalz giebt keine Fällung mit: $ZnSO_4$, $SnCl_2$, $CuSO_4$, $HgCl_2$, $AgNO_3$, $FeSO_4$. Dagegen fällt das Eisenoxydsalz als gelber Niederschlag, das Bleisalz als weisser flockiger Niederschlag aus, wenn die Natronsalzlösung mit Eisenchlorid, resp. essigsaurem Blei zusammengebracht wird.

Das p-xylyloxyessigsaure Natron krystallisirt aus der stark eingeengten Lösung in feinen, verfilzten Nadeln aus.

Baryum-, sowie Calcium-Salz sind beide ausserordentlich leicht löslich in Wasser, schwerer löslich sind sie in Alkohol und scheinen je nach Umständen mit verschiedenen Mengen Wasser zu krystallisiren, doch bedürfen diese Verhältnisse noch genauerer Untersuchung, da die Krystalle zum Theil leicht Wasser abgeben und in Folge dessen sichere Wasserbestimmungen jedenfalls wiederholte Versuche voraussetzen.

Die mit den entwässerten Salzen ausgeführten Analysen lassen an der Zusammensetzung derselben und der Identität der einerseits vom Methyl-p-Xylylketon, andererseits vom Aethyl-p-Xylylketon aus gewonnenen Säuren als Dimethylmandelsäure keinen Zweifel.

IX. Aethyl-p-Cymyl-Keton: (Propiono-p-Cymon)
(Nach Untersuchungen von E. Janssen.[2])



[1]) Vergl. Bd. 43, 138 — 42, 508 — 41, 483 — 41, 396.
[2]) Eduard Janssen: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888.

Das Aethyl-p-Cymylketon ist eine farblose und stark lichtbrechende Flüssigkeit. Es siedet constant bei 254° (uncorr.), löst sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, ist dagegen in Wasser unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Bei längerem Stehen am Lichte färbt es sich allmählich dunkler, besonders schnell, wenn es mit Spuren anderer Substanzen verunreinigt ist.

Betreffs seiner Darstellung sei bemerkt, dass man zur Erzielung günstiger Ausbeuten gut thut, einen Ueberschuss von Propionylchlorid dem Cymol gegenüber, nicht gleiche Moleküle (70:100), anzuwenden. Ein Gemisch von 100 Grm. Cymol und 100 Grm. Propionylchlorid, in der üblichen Weise auf 100 Grm. Aluminiumchlorid unter Schwefelkohlenstoff zur Einwirkung gebracht, ergab eine Ausbeute von etwas mehr als 60 Grm. Keton.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}O$:	Gefunden:
C	82,11	82,34 %
H	9,47	9,60 „ .

Das Oxim konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden. Seine Untersuchung ist neuerdings wieder aufgenommen.

Der secundäre Alkohol:

$$CH_3.C_3H_7.C_6H_3.C(H.OH)—C_2H_5,$$

entsteht aus dem Keton sowohl beim Behandeln der wässrig-alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam, wie auch durch Reduction mit Zinkstaub und Kali. — Er ist ein gelbliches Oel, das erst gegen 300° siedet und bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure kann aus dem Carbinol das Keton zum Theil wieder gewonnen werden.

Von besonderem Interesse waren die Oxydationsversuche mit dem Aethylcymylketon, und deren haben wir, etwa gleichzeitig mit den in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen analogen Untersuchungen, eine grosse Anzahl unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt. — Was zunächst die weitergehende Oxydation anbetrifft, so entsteht dabei sowohl durch Salpetersäure wie durch Permanganat die (4) Methylisophtalsäure, und da deren zu einander in

Metastellung stehende Carboxylgruppen einerseits aus dem Propionylrest, andererseits aus dem Propylrest des Cymols gebildet sein müssen, so ist dadurch die Metabeziehung der Ketonbindung zum Propylrest, und somit die Constitution dieses Aethylketons direct festgestellt.

Etwas weniger einfach gestaltet sich die Beantwortung der Frage nach der Zusammensetzung und der Natur der Ketoncarbonsäure, welche bei der gemässigten Oxydation durch Uebermangansäure entsteht. Allerdings ergaben wiederholt und mit der grössten Vorsicht quantitativ ausgeführte Versuche, dass zur Oxydation von 1 Mol. Keton immer bedeutend mehr als 3 Atome Sauerstoff, wie sie sich zur Bildung der β-Ketonsäure nach folgender Gleichung berechnen:

$$C_{10}H_{13}.CO.CH_2.CH_3 + 3O = C_{10}H_{13}.CO.CH_2.CO_2H + H_2O,$$

verbraucht werden, und dass auch stets eine nicht zu vernachlässigende Menge von Kohlensäure gebildet wird; dass z. B., wenn man gerade die, 3 Atome Sauerstoff repräsentirende Menge Permanganat auf 1 Mol. des Ketons in Reaction bringt, annähernd die Hälfte des letzteren (eher mehr, als weniger) unangegriffen wiedererhalten wird, wie es etwa der folgenden Umsetzungsgleichung entsprechend ist:

$$C_{10}H_{13}.CO.CH_2.CH_3 + 6O = C_{10}H_{13}.CO.CO_2H + CO_2 + 2HO_2.$$

Aber ein definitiver unwiderleglicher Beweis dafür, dass die Oxydation nach dieser Gleichung verläuft, liegt in diesen Beobachtungen und Bestimmungen, wenn sie auch jedesmal in demselben Sinn wieder gemacht sind, doch nicht, weil man auch stets noch andere Produkte — z. B., wenn auch meist nur in geringer Menge, die oben erwähnte Methylisophtalsäure, ferner harzartige Verunreinigungen etc. — erhält, von denen sich bei der notorischen grossen Zersetzbarkeit der Ketoncarbonsäuren schwer nachweisen lassen dürfte, wie weit zu ihrer Bildung der Permanganatsauerstoff auf Kosten von unangegriffen bleibendem Keton in Anspruch genommen wurde.

Nicht viel günstiger steht es, wenn man will, mit dem Werth des analytischen Materiales für die Entscheidung der Frage, ob die gebildete Ketonsäure die p-Cymyl-α-Keton-

carbonsäure, oder die p-Cymyl-β-Ketoncarbonsäure ist, der Frage also, was bei der Oxydation aus dem Ketonäthylrest entstanden ist. Freilich ist ja die Differenz in der Zusammensetzung für die beiden Säuren selbst, wie für ihre Salze an und für sich gross genug, um bei beständigen Verbindungen auf analytischem Wege eine sichere Entscheidung zu gestatten; und es ist auch von Janssen ein reichliches Material von Analysen gesammelt, welche direct zu Gunsten der α-Ketoncarbonsäure sprechen: Wie gerechtfertigt es aber doch ist, denselben allein noch keinen absolut beweisenden Werth beizulegen, das dürfte folgende Zusammenstellung an einem allerdings gerade hervorstechenden Beispiel zeigen:

	Berechnet für	
	β-ketoncarbonsauren Kalk:	α-ketonsauren Kalk:
	$(C_{10}H_{13} . CO . CH_2CO_2)_2 . Ca$:	$(C_{10}H_{13} . CO . CO_2)_2 . Ca$:
C	65,25	64,00 %
H	6,26	5,8 „
Ca	8,37	8,88 „.

	Gefunden:
C	63,6 %
H	6,0 „
Ca	8,92 % — 9,1 %.

Die gefundenen Zahlen sprechen, für sich allein betrachtet, unbedingt für die zweite Formel des α-ketonsauren Salzes: Wenn man aber bedenkt, dass das schön krystallisirte Calciumsalz Wasser enthält und dass dasselbe beim Entwässern ungemein leicht, beim scharfen Trocknen wohl stets, spurenweise unter Bildung von kohlensaurem Salz Zersetzung erleidet, welche geringe Menge von kohlensaurem Kalk (C = 14,4 %; Ca = 47,6 %) aber genügt, die gegenüber der ersteren Formel gefundenen Differenzen hervorzurufen, so wird man es verstehen, warum wir es für wünschenswerth halten mussten, noch eine weitere Bestätigung für die α-Ketoncarbonsäure zu erhalten. — Eine solche haben wir denn auch in der Reduction der Ketonsäure durch Natriumamalgam nach der früher beschriebenen Methode gefunden. Es entsteht dabei die

Cymyloxyessigsäure: $\overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C_3}H_7 . C_6H_3 . \overset{2}{C}O . CO_2H$,

welche in den oben beschriebenen, farblosen Nadeln mit dem Schmelzp. 123° (uncorr.), sowie mit allen den angegebenen Eigenschaften erhalten wurde. — Analysirt wurde das Silbersalz mit folgendem Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_{13}.CH_2O.CO_2Ag$:	Gefunden:
C	45,71	45,66 %
H	4,76	4,79 „
Ag	34,28	34,78 %—34,71 %.

Das Silbersalz der Cymyloxypropionsäure $C_{10}H_{13}.CH_2O.CH_2.CO_2Ag$, dagegen enthält:

C	47,28 %
H	5,2 „
Ag	32,8 „.

Auf eine eingehendere Einzelbeschreibung dieser Untersuchungen kann ich hier um so eher verzichten, als die im Folgenden angeführten Oxydationsvorgänge, wie sie für die entsprechenden Propylketone festgestellt sind, ebenfalls keinen Zweifel lassen, dass auch aus diesen Verbindungen immer nur α-Ketonsäuren bei der Oxydation entstehen, dass also auch der Ketonpropylrest nur eine Carboxylgruppe bei der Oxydation liefert.

Anhangsweise sei noch erwähnt, dass bei den Versuchen, durch Erhitzen des Aethylcymylketons mit Schwefelammonium nach der Willgerodt'schen Reaction zum Cymylpropionsäureamid zu gelangen und so die Cymylpropionsäure der Untersuchung zugänglich zu machen, Janssen nur negative Resultate erhalten hat. Eine Einwirkung tritt erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre über 270° ein. Ein festes, krystallinisches Produkt konnte aber nicht erhalten werden, sondern aus der dickflüssigen Reactionsmasse liess sich nur ein farbloses, bei 230° (uncorr.) siedendes Oel gewinnen, welches die Analyse als Propylcymol und zwar offenbar als o-p-Dipropyltoluol:

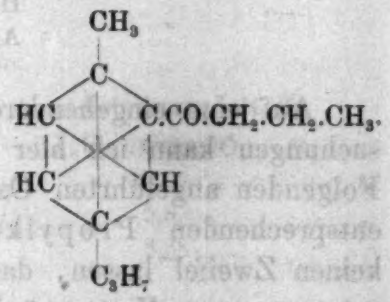
$$CH_3^{1}—C_3H_7^{4}—C_6H_3—C_3H_7^{3}$$

zu erkennen gab.

	Berechnet:	Gefunden:
C	88,63	88,46 %
H	11,37	11,53 „ .

Neuerdings von Hrn. Bornhäuser mit anderen aromatischen Aethylketonen ausgeführte Untersuchungen haben indessen nicht das gleiche Resultat gehabt, sondern zu den gewünschten substituirten Propionsäureamiden geführt, so dass es nicht unwahrscheinlich sein dürfte, dass auch mit dem Aethyl-Cymylketon die entsprechende Umsetzung zum Cymylpropionsäureamid erzielt werden kann, wenn die richtigen Versuchsbedingungen getroffen werden.

X. (norm.) Propyl-p-Cymylketon: (Butyro-p-Cymon).



Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 265° bis 266° (uncorr.) siedet und mit Wasserdampf kaum flüchtig ist; leichter als Wasser, färbt sich allmählich gelb.

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,4	82,46 %
H	9,8	9,60 „ .

Der secundäre Alkohol:

$CH_3 . C_3H_7 . C_6H_3 . C(H . OH) . CH_2 . CH_2 . CH_3$,

durch Reduction mit Natriumamalgam, oder mit Zinkstaub und Kalilauge dargestellt, ist eine ölige, gelbliche Flüssigkeit, die erst über 300° siedet; geht durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung wieder in das bei 266° siedende Keton über.

Die von Janssen in grosser Anzahl mit verschiedenen Mengen Kaliumpermanganat in den verschiedensten Verdünnungen ausgeführten Oxydationsversuche ergaben, sofern die Oxydation nicht weiter ging, stets nur Cymyl-α-Ketoncarbonsäure.

Wenn nur die zur Bildung der Cymyl-γ-Ketoncarbonsäure nöthige Menge des Oxydationsmittel (3 Atome Sauerstoff) in der Kälte in verdünnter Lösung zur Anwendung gebracht wird, bleibt weit über die Hälfte des Ketons unangegriffen und es entsteht als Hauptprodukt dieselbe Ketoncarbonsäure, die in bester Ausbeute erhalten wird, wenn auf 1 Mol. Keton die Menge Permanganat in Reaction gebracht wird, welche 9 Atomen Sauerstoff entspricht. Dass diese Säure in der That die oben beschriebene

Cymyl-α-Ketoncarbonsäure:

$$CH_3 . C_3H_7 . C_6H_3 . CO . CO_2H,$$

ist, hat Janssen[1]) durch zahlreiche Analysen ihrer Salze belegt.

Dass dieselbe nicht die γ-Ketoncarbonsäure des Cymols ist, geht, abgesehen von ihren anderen Eigenschaften, speciell aus der Thatsache hervor, dass sie nach der Reduction mit Natriumamalgam, die in der gewöhnlichen Weise leicht zur Ausführung gebracht werden kann, beim Zersetzen des entstandenen Natriumsalzes mit Salzsäure nicht ein Lacton, sondern die oben erwähnte Cymyloxyessigsäure mit dem Schmelzpunkt 123° liefert. —

Und mit dem Nachweis dieser letzteren Thatsache wird man wohl die Beweisführung als vollendet erachten dürfen für den Satz, dass auch der Propylrest in den aromatischen Propylketonen zur einfachen Carboxylgruppe oxydirt wird, wenn die Bildung einer Ketoncarbonsäure eintritt.

---

[1]) Gefunden: Ba = 25,03%—24,85%—24,93 % (berechnet: 25,04 %).
„ Ag = 34,70%—34,61%—34,64 % („ 34,54 %).
Für die entsprechenden Salze der Cymyl-γ-Ketoncarbonsäure berechnet sich: Ba = 22,72 %; Ag = 31,67 %.

(Fortsetzung folgt.)

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Vierundzwanzigste Abhandlung.

Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe;

von

F. Stohmann und Cl. Kleber.

Zweite Mittheilung.

1. Hydrirte Phtalsäuren.

In unserer ersten Mittheilung[1]) haben wir erwähnt, dass es uns, wegen der damals herrschenden hohen Sommerwärme, nicht gelungen sei, die Δ 2,5 Dihydroterephtalsäure zu erhalten. Im verflossenen Winter haben wir die dadurch gebliebene Lücke ausgefüllt. Bei der Darstellung der fumaroiden Form der Δ 2,5 Dihydroterephtalsäure wurde genau nach den Angaben von Baeyer[2]) verfahren. Die Säure wurde noch in ihr krystallisirtes Baryumsalz [redacted] und aus dessen kalter Lösung durch Zusatz von Salz[redacted]ieden, wobei sie in Form von feinen Nadeln erhal[redacted]ese, bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit E[redacted]waschen, wurden bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet.

Wärmewerth der fumaroiden Δ 2,5 Dihydroterephtalsäure $C_8H_8O_4$. 168.

Substanz Grm.	Temperaturzunahme Grad	Correction f. Fe u. HNO_3 cal.	Wärmewerth pro Grm. cal.	pro Mol. Cal.	
1,0831	2,1888	22,8	5031,1	845,2	
1,0576	2,1365	19,0	5032,4	845,4	
1,0239	2,0691	19,3	5033,2	845,6	
		Mittel	5032,2	845,4	für const. Vol. und Druck
		Bildungswärme		182,6	

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 3.

[2]) Ann. Chem. 251, 291.

Dihydrophtalsäure, dargestellt unter genauer Innehaltung der von Baeyer und Astié[1]) angegebenen Vorsichtsmassregeln. Die Säure wurde mehrfach aus Wasser und aus Aceton umkrystallisirt. Jede der folgenden Verbrennungen wurde mit Präparaten verschiedener Krystallisationen ausgeführt. Die Uebereinstimmung der gefundenen Wärmewerthe liefert den Beweis der Einheitlichkeit der Präparate und damit den der Reinheit der Säure.

Wärmewerth der Dihydrophtalsäure $C_8H_8O_4$. 168.

Substanz Grm.	Temperatur-zunahme Grad	Correction f. Fe u. HNO_3 cal.	Wärmewerth pro Grm. cal.	pro Mol. Cal.	
1,0367	2,0887	18,6	5019,0	843,2	
1,0371	2,0895	19,1	5018,5	843,1	
1,1701	2,3565	20,9	5017,0	842,9	
		Mittel	5018,2	843,1	für const. Vol. und Druck
		Bildungswärme		184,9	

Von den verschiedenen Tetrahydrophtalsäuren wurde nur die von Baeyer als $\Delta 2$ bezeichnete untersucht. Bei der Darstellung wurde [illegible] im Original[2]) beschrieben verfahren. Das beim Hydrir[illegible]säureanhydrid erhaltene Säuregemisch wurde dur[illegible] mit Acetylchlorid getrennt. Auch hier w[illegible] verschiedener Krystallisationen zu den Verbre[illegible]erwandt.

Wärmewerth der $\Delta 2$ Tetrahydrophtalsäure $C_8H_{10}O_4$. 170.

Substanz Grm.	Temperatur-zunahme Grad	Correction f. Fe u. HNO_3 cal.	Wärmewerth pro Grm. cal.	pro Mol. Cal.	
1,0209	2,1254	24,8	5180,4	880,7	
1,0890	2,2640	17,8	5181,0	880,8	
1,0900	2,2711	19,1	5191,5	882,5	
		Mittel	5184,3	881,3	f. const. Volum
				881,6	f. const. Druck
		Bildungswärme		215,4	

Die untersuchten Säuren der Phtalsäurereihe entsprechen daher vollkommen denen der Terephtalsäurereihe, wie aus

[1]) Ann Chem. 258, 188. [2]) Das. S. 199.

folgender Zusammenstellung hervorgeht. Weitere Untersuchungen derselben erscheinen für unseren gegenwärtigen Zweck nicht erforderlich, da alle Folgerungen, welche wir aus dem thermischen Verhalten der hydrirten Terephtalsäuren gezogen haben, auch für die hydrirten Phtalsäuren Gültigkeit haben.

Uebersicht der Wärmewerthe der hydrirten Säuren.

Terephtalsäurereihe:	Cal.	Phtalsäurereihe:	Cal.
Terephtalsäure	770,9	Phtalsäure	771,6
Δ 1,4 Dihydrosäure	836,1	Dihydrosäure	843,1
Δ 1,5 „	842,7		
Δ 2,5 „	845,4		
Δ 1 Tetrahydrosäure	882,8	Δ 2 Tetrahydrosäure . .	881,6
fum. Hexahydrosäure	929,5		
cis „	928,6		
Terephtalsäure-Methyl . . .	1112,7	Phtalsäure-Methyl (fest)	1113,9
Δ 1,4 Dihydrosäure-Methyl . .	1181,3		
Δ 1 Tetrahydrosäure-Methyl .	1226,8		
fum. Hexahydrosäure-Methyl .	1273,9		

2. Mellithsäure und Hexahydromellithsäure.

Die vom Benzol sich ableitenden Carbonsäuren[1]) zeigen in thermischer Beziehung ein eigenthümliches Verhalten, derart dass die Verbrennungswärmen bei der Benzoësäure, Phtalsäure und Trimesinsäure mit dem Eintritt jeder Carboxylgruppe stufenweise geringer werden, um dann bei der Pyromellithsäure wieder anzusteigen und bei der Mellithsäure den höchsten Werth zu erreichen. Die Verbrennungswärme der drei ersten Säuren ist niedriger als die des Benzols, die der Pyromellithsäure ist der des Benzols fast gleich, die der Mellithsäure übertrifft die des Benzols:

Benzol, flüssig . . .	C_6H_6	. .	779,8 Cal.
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	.	771,7 „
o-Phtalsäure . . .	$C_8H_6O_4$	.	771,6 „
Trimesinsäure . . .	$C_9H_6O_6$	.	767,6 „
Pyromellithsäure . .	$C_{10}H_6O_8$	.	777,4 „
Mellithsäure	$C_{12}H_6O_{12}$	.	788,2 „ .

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 128.

Der Wärmewerth der Mellithsäure liegt daher um 16,5 Cal. höher als der der Benzoësäure. Unter diesen Umständen war es von grossem Interesse, das Verhalten der Mellithsäure bei der Hydrirung zu verfolgen.

Bei der Darstellung der Hexahydromellithsäure wurde im Allgemeinen nach den Angaben von Baeyer[1]) verfahren, mit dem Unterschiede jedoch, dass wir gleich auf die Bildung der schwer löslichen, von Baeyer als Isohydromellithsäure bezeichneten, fumaroiden Form der Säure hinarbeiteten, da die zuerst entstehende leicht lösliche, maleïnoide Form wegen ihrer hygroskopischen Beschaffenheit wenig für unsere Untersuchungen geeignet ist.

In eine Lösung von mellithsaurem Ammonium wurde zuerst in der Kälte 4 procentiges Natriumamalgam eingetragen, dann aber unter beständigem Zusatz von Natriumamalgam bis zur vollen Siedehitze des Wasserbades erwärmt. Bei dieser hohen Temperatur ist die Reduction bereits nach 24 Stunden beendet. Es wurde darauf die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand zerrieben und mit Aceton, worin das Gemisch der beiden Hydrosäuren löslich ist, extrahirt. Nach dem Verdunsten des Acetons wurden die Säuren, um die Umwandlung in die fumaroide Form zu beenden, mit Salzsäure 2 Stunden lang im Rohre auf 180° erhitzt.

Der in Wasser aufgenommene Röhreninhalt wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei die Säure sich in Form kleiner Krystalle ausscheidet. Nach dem Absaugen der Mutterlauge und Waschen mit concentrirter Salzsäure wurden die Krystalle in Wasser gelöst, aus der Lösung wieder durch Einleiten von Salzsäuregas abgeschieden und dieses noch mehrfach wiederholt. Schliesslich wurde die Säure noch einige Male aus Wasser umkrystallisirt. In seinen Eigenschaften stimmte unser Präparat vollständig mit den von Baeyer angegebenen überein. Es hinterliess beim Verbrennen keine Spur von Asche. Von der Reinheit der Säure überzeugten wir uns dadurch, dass wir unser Präparat, nachdem wir den Wärmewerth desselben bestimmt hatten, nochmals umkrystallisirten und es darauf von

[1]) Ann. Chem. Suppl. 7, 1.

neuem verbrannten. Die Uebereinstimmung der Verbrennungen, von denen 1 und 2 mit dem ersten, 3 und 4 mit dem umkrystallisirten Präparate ausgeführt wurden, weiset die Reinheit unserer Säure nach.

Die Verbrennungen wurden wie die der hydrirten Phtalsäuren in der Bombe in auf 24 Atm. comprimirtem Sauerstoff ausgeführt. Wasserwerth des Calorimeters 2500 Grm. Da die Entzündung so sauerstoffreicher Körper erfahrungsgemäss sehr schwierig erfolgt, so wurde zur Sicherung der Entflammung stets ein gewogenes Stückchen Paraffin, dessen Wärmewerth durch besondere Versuche festgestellt war, auf die Pastille der zu verbrennenden Substanz gelegt. Der Wärmewerth des von uns benutzten Paraffins beträgt pro Gramm:

1.	11211,7 cal.
2.	11216,0 „
3.	11213,6 „
4.	11212,1 „
Mittel	11213,4 cal.

Wärmewerth der fumaroiden Hexahydromellithsäure: $C_{12}H_{12}O_{12}$. 348.

	1.	2.	3.	4.
Substanz, Grm.	1,3985	1,4112	1,4175	1,3767
Paraffin, Grm.	0,1196	0,0715	0,0365	0,0579
Temperaturzunahme, Grad .	2,0305	1,8272	1,6758	1,7297
„ cal. .	5076,3	4568,0	4189,5	4324,3
Correct. für Eisen, cal. . .	9,1	9,1	9,1	9,1
„ „ HNO_3. cal. . .	4,2	3,7	3,2	4,1
„ „ Paraffin, cal. .	1341,1	801,8	409,3	649,3
Wärmewerth, pro Grm. cal.	2661,4	2659,7	2658,1	2659,8
„ „ Mol. Cal.	926,2	925,6	925,0	925,6

Mittelwerth 2659,8 cal. pro Grm.
925,6 Cal. pro Mol. (Volum constant)
923,9 „ „ „ (Druck constant)
618,1 „ Bildungswärme.

Nach den Resultaten unserer ersten Mittheilung[1]) liegt der Wärmewerth einer Hexahydroverbindung des Benzolkernes um $68{,}7 + 2 \cdot 45{,}3 = 159{,}3$ Cal. höher als der der nicht hydrirten Verbindung. Danach sollte der Wärmewerth der Hexahydro-

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 16.

mellithsäure 788,2 + 159,3 = 947,5 Cal. betragen, während er in Wirklichkeit 923,9 Cal. ist.

Zur Erklärung dieser Abweichung von der Regel, deren Gültigkeit durch die verschiedensten Beispiele belegt ist, könnte man die Richtigkeit des für die Mellithsäure gefundenen Wärmewerthes bezweifeln, sei es, dass die dazu benutzte Säure nicht rein gewesen, sei es dass bei den Verbrennungen ein Fehler gemacht sei. Weder das Eine noch das Andere ist zutreffend. Für die Reinheit der Mellithsäure bürgt die peinliche Sorgfalt, welche wir auf deren Darstellung verwandt haben und ferner der ihrem Werthe entsprechende Wärmewerth ihres Methyläthers.[1]) Die richtige Bestimmung des Wärmewerthes der Mellithsäure ist durch die Uebereinstimmung der Einzelbeobachtungen, welche im äussersten Falle nicht um 2 pro Mille vom Mittelwerthe abweichen, erwiesen.

Das weite Abweichen des Wärmewerthes der Mellithsäure von den übrigen Benzolcarbonsäuren und, hiermit im Zusammenhange stehend, ihr Verhalten bei der Hydrirung muss offenbar auf besondere Atomlagerungen oder Spannungsverhältnisse in ihrem Molekül zurückgeführt werden. Durch die bei der Hydrirung eintretende Aufhebung der ursprünglichen Bindungen wird dann der Benzolring so viel erweitert, dass jene Spannungsverhältnisse, Anziehungskräfte, nenne man sie wie man will, sich nicht mehr geltend machen können.

Wenn man als vielfach beobachtete Thatsache eine geringe Abnahme der Verbrennungswärme beim Ersatz eines Wasserstoffatomes durch eine Carboxylgruppe constatiren kann, so kommt dieses auch beim Vergleich der Hexahydroterephtalsäure und der Hexahydromellithsäure zum Vorschein. Wir haben in der That:

Hexahydroterephtalsäure	929,5 Cal.
Hexahydromellithsäure .	923,9 „
Differenz	−5,6 Cal.

Ganz gleiches ergiebt sich, wenn man den Wärmewerth des Hexahydrobenzols mit dem der Hexahydromellithsäure vergleicht. Nach unseren Berechnungen[2]) ist der Wärmewerth des Hexahydrobenzols 939,1 Cal. Wir haben demnach:

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 354. [2]) Das. 43, 17.

Hexahydrobenzol . . .	939,1 Cal.
Hexahydromellithsäure .	923,9 „
Differenz	−15,2 Cal.

Beide Differenzen gehen daher in gleichem Sinne und in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen. Vergleichen wir z. B. Benzol mit Phtalsäure, so haben wir:

Benzol	779,8 Cal.
Phtalsäure	771,6 „
Differenz	−8,2 Cal.

Aus diesem geht aber hervor, dass der Uebergang der Mellithsäure zur Hexahydrosäure nur scheinbar abnorm verläuft, indem in der Mellithsäure ein Ueberschuss an Energie aufgehäuft ist, und in Folge dessen beim Uebergange in die Hexahydrosäure eine geringere Energiemenge zugeführt zu werden braucht, als unter andern Umständen erforderlich ist.

In der ersten Mittheilung haben wir gezeigt, dass bei der weiteren Hydrirung der Hexahydroverbindungen, bei der Sprengung des Benzolringes und beim Uebergange zu Verbindungen der aliphatischen Reihe der Wärmezuwachs der entstehenden Verbindungen im Mittel 54,8 Cal. für je 2 Atome Wasserstoff beträgt. Zu ganz analogen Wärmetönungen kommen wir beim Ausgange von der Hexahydromellithsäure:

$C_{12}H_{12}O_{12} + H_2 = C_{12}H_{14}O_{12}$, Wärmewerth unbekannt.

$C_{12}H_{12}O_{12} + 2H_2 = 2C_6H_8O_6$ [1]) $= 2 . 517{,}0$
$= 923{,}9 + 2 . 55{,}0$ Cal.

$C_{12}H_{12}O_{12} + 3H_2 = C_6H_8O_6 + C_4H_6O_4 + C_2H_4O_2 = 517{,}0 + 356{,}8 + 206{,}2$
$= 923{,}9 + 3 . 52{,}0$ Cal.

$C_{12}H_{12}O_{12} + 4H_2 = C_6H_8O_6 + 3C_2H_4O_2 = 517{,}0 + 206{,}2 . 3$
$= 923{,}9 + 4 . 52{,}9$ Cal.

$C_{12}H_{12}O_{12} + 5H_2 = C_4H_6O_4 + 4C_2H_4O_2 = 356{,}8 + 206{,}2 . 4$
$= 923{,}9 + 5 . 51{,}5$ Cal.

$C_{12}H_{12}O_{12} + 6H_2 = 6C_2H_4O_2 = 206{,}2 . 6$
$= 923{,}9 + 6 . 52{,}2$ Cal.

[1]) Für die Tricarballylsäure nehmen wir den von Louguinine gefundenen Werth, dessen Richtigkeit durch unsere Bestimmungen, auf welche wir später zurückkommen werden, bestätigt worden ist.

Zur Kenntniss des Vogelbeersaftes und der Bildung der Sorbose;

von

A. Freund.[1])

(Erste Mittheilung.)

Seit Pelouze im Jahre 1852 die Sorbose (Sorbin) aus dem Vogelbeersafte erhalten hat, haben verschiedene Chemiker mit wechselndem Erfolge versucht, diese interessante Zuckerart darzustellen.

Byschl gelang dies nicht und ebenso wenig Boussingault, welch letzterer dagegen den sechsatomigen Alkohol, Sorbit, erhielt.

Bis auf die neueste Zeit blieb es unentschieden, ob die Sorbose in den Vogelbeeren bereits fertig enthalten sei oder aber aus anderen Bestandtheilen derselben, unter nicht näher bekannten Bedingungen, während des monatelangen Stehens des Saftes erst gebildet werde.

Delffs war der Ansicht, dass die Sorbose nicht als solche in den Vogelbeeren enthalten sei, sondern aus der darin enthaltenen Aepfelsäure unter dem Einflusse des durch Gährung des Traubenzuckers entstehenden Aethylalkohols gebildet werde. Um über diese Frage womöglich Aufschluss zu erhalten, habe ich im Jahre 1878 eine grössere Partie (103 Kilogrm.) Vogelbeeren in Arbeit genommen.

Die zu Anfang October gesammelten Früchte wurden ausgepresst und so ca. 51 Lit. Saft gewonnen. Die Hauptmenge hiervon wurde der Vorschrift Pelouze's gemäss ohne Weiteres in offenen Gefässen auf 13 Monate hingestellt. Ein Theil des Saftes wurde nach Beendigung der alkoholischen Gährung durch Destillation vom Alkohol befreit, hierauf mit Wasser auf das ursprüngliche Volum gebracht und dann ebenfalls auf 13 Monate sich selbst überlassen.

---

[1]) Vom Hrn. Verf. aus den Sitzungsberichten d. Akademie d. Wissenschaften in Wien (Bd. 99) mitgetheilt.

Ein dritter Theil sollte dazu dienen, um in anderer Weise allenfalls fertig gebildete Sorbose daraus zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurde der Saft zunächst mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, vom Niederschlage abfiltrirt, und das Filtrat mit Bleiessig so lange versetzt, als hierdurch noch ein Niederschlag entstand, dann wurde aus der vom Bleiniederschlag getrennten Flüssigkeit der Bleiüberschuss theils durch H_2S, theils durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt, und die entbleiten, lichtgelb gefärbten Filtrate entweder in mässiger Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Recipienten einer Luftpumpe über Schwefelsäure bis zur Syrupconsistenz eingedunstet. Ein kleiner Theil des Saftes endlich wurde nach Beendigung der alkoholischen Gährung ohne Weiteres zur Syrupconsistenz gebracht.

Als selbst nach monatelangem Stehen in keiner dieser syrupösen Flüssigkeiten eine Ausscheidung von Sorbosekrystallen bemerkbar war, wurde versucht, aus denselben durch Auskochen mit Holzgeist, Alkohol und Aceton etwas Krystallinisches zu gewinnen. Allein auch hierdurch konnte keine Sorbose erhalten werden. Aus 99procent. heissem Alkohol wurden zwar kugelige, opalisirende Ausscheidungen beobachtet, ähnlich wie dies Boussingault für Sorbit angiebt, allein dieselben aus Wasser in den für Sorbit angegebenen perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirt zu erhalten, wollte nicht gelingen.

Wurden die erwähnten Ausscheidungen nach dem Abgiessen des Alkohols an der Luft belassen, so zerflossen sie zu einer syrupösen Flüssigkeit, brachte man sie jedoch sofort nach Entfernung des überstehenden Alkohols unter Glasglocken neben Schwefelsäure, so trockneten dieselben zu weissen, harten Massen, welche sich leicht zerreiben liessen und dann an der Luft nicht mehr zerflossen.

Aus syrupdicken Lösungen derselben in Wasser schieden sich kugelige, durchscheinende, gallertartige Massen aus, an denen auch unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches bemerkbar war.

In ähnlicher Weise verhielten sich die Syrupe aus rohem Safte, und da auch durch Dialyse weder aus dem mit Kalk und Bleiessig gereinigten, noch aus dem rohen Safte Krystalle der so leicht krystallisirenden Sorbose zu erhalten waren, so

konnte wohl als entschieden angenommen werden, dass die Sorbose als solche in den reifen Vogelbeeren nicht enthalten ist.

Mittlerweile hatte der andere Saft nach Vorschrift 13 Monate gestanden, und wurde deshalb aus jeder Flasche eine kleine Quantität, 100—200 Ccm., zur Syrupconsistenz eingedampft.

Es zeigte sich, dass nur der Inhalt einer Flasche, in welcher nicht direct aus den Vogelbeeren gepresster Saft, sondern ein aus den Pressrückständen bereiteter Aufguss[1]) enthalten war, Sorbose enthielt, welche sofort nach Abkühlung der syrupdicken Flüssigkeit herauszukrystallisiren begann.

In den eingedampften Proben aller übrigen Flaschen schieden sich selbst nach wochenlangem Stehen keine Krystalle aus, auch dann nicht, als in dieselben einige Kryställchen Sorbose eingeführt wurden. Dieses auffallende Verhalten konnte einerseits von der verschiedenen Concentration des direct aus den Früchten ausgepressten Saftes und des aus den Pressrückständen bereiteten Aufgusses herrühren — ersterer hatte ein spec. Gewicht 1,125, letzterer 1,09 — andererseits aber auch dem Mangel des entsprechenden Fermentes zugeschrieben werden.

Es wurde deshalb ein Theil des Saftes mit Wasser so lange verdünnt, bis er ein spec. Gew. 1,09 zeigte, und von diesem verdünnten Safte wurde eine Hälfte, versetzt mit etwas Bodensatz aus der Flasche, in welcher Sorbose entstanden war, die andere ohne solchen Zusatz bis auf Weiteres stehen gelassen.

Nach sechs Monaten war in beiden Hälften des verdünnten Saftes ziemlich reichlich Sorbose vorhanden, während in den anderen Flaschen theils gar keine Sorborse enthalten war, theils aber nur in sehr geringer Menge. Es war somit entschieden, dass eine Verdünnung des Saftes für das Entstehen von Sorbose vortheilhaft ist.

Jetzt wurden die anderen Säfte ebenfalls entsprechend

[1]) Um mich zu überzeugen, ob in den reifen Vogelbeeren Parasorbinsäure noch enthalten sei, wurden die Pressrückstände einer Destillation mittelst eingeleitetem Wasserdampf unterworfen. Der Inhalt der Destillirblase wurde dann durch Leinwand gepresst und der so erhaltene Aufguss (ca. 23 Lit.) in einer Flasche stehen gelassen.

verdünnt und auch die syrupdicken Eindampfrückstände des mit Kalk und Bleiessig gereinigten Saftes in Lösung gebracht.

In allen war dann nach abermaligem mehrere Monate langem Stehen Sorbose vorhanden.

Da einerseits aus Saft, welcher nach Beendigung der gleich zu Anfang eintretenden alkoholischen Gährung von Alkohol befreit war und andererseits auch aus solchem, welcher mit Kalk und Bleiessig gereinigt war, somit keine oder doch nur minimale Mengen Aepfelsäure enthielt, Sorbose erhalten wurde, so war hierdurch erwiesen, dass die Ansicht von Delffs, wonach die Sorbose aus Aepfelsäure und Alkohol entstehen sollte, auf einem Irrthum beruhe.

Wenn schon der Umstand, dass ich an dem Safte, nachdem die erste alkoholische Gährung vorüber war, keine weitere Gährung beobachten konnte, auf einen Oxydationsprocess hinwies, so wurde ich in dieser Ansicht durch nachfolgende Beobachtung bestärkt.

Im December 1879 wurde der in einer Flasche zurückgebliebene Satz eines Saftes, welcher ca. 14 Monate gestanden hatte, filtrirt und eingedampft.

Da bis Februar 1880 in diesem Eindampfrückstande, welcher 1,45 Kilogrm. wog und die Consistenz eines dicken Syrups hatte, keine Abscheidung von Sorbose bemerkbar war, so wurde er in Wasser gelöst und die Lösung, welche ein spec. Gew. 1,09 zeigte, in einer zur Hälfte damit gefüllten offenen Flasche stehen gelassen. Nach kurzer Zeit bildete sich anf der Oberfläche dieser Flüssigkeit eine dicke Lage von Schimmelpilz. Am 10. October wurde diese Flüssigkeit filtrirt und aus einer Retorte etwa 1 Lit. davon abdestillirt. Aus dem schwach sauren Destillate konnte nur eine geringe Quantität einer alkoholischen Flüssigkeit abgeschieden werden. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit wurde hierauf im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft.

Der Eindampfrückstand wog jetzt nur 1006 Grm. (444 Grm. weniger als zu Anfang). Der Gewichtsverlust betrug somit ca. 30 %.

Dieser Abdampfrückstand ergab 296 Grm. roher Sorbose.

Die von dieser letzteren abgepresste syrupdicke Flüssig-

keit, 710 Grm. betragend, wurde in Wasser bis zu 2 Lit. gelöst und abermals in einer offenen Flasche hingestellt.

Bis August 1881 war eine neue Quantität (90 Grm.) Sorbose entstanden, und der Abdampfrückstand wog jetzt 582 Grm.; der abermalige Gewichtsverlust betrug somit 18 %.

Mit der Bildung von Sorbose war demnach eine Oxydation der organischen Substanz verbunden und aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Sorbose selbst das Produkt einer Oxydation.

Da die Sorbose von dem Sorbit sich um ein Minus von zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet, so lag die Vermuthung nahe, dass dieselbe durch Oxydation dieses letzteren entstehe.

Im Herbst 1880 habe ich eine neue Quantität Vogelbeeren sammeln lassen, um dieselben einerseits auf Sorbose, andererseits auf Sorbit zu verarbeiten und diesen letzteren dann gewöhnlichen Oxydationsmitteln zu unterwerfen.

Nachdem bereits eine grössere Quantität der Vogelbeeren ausgepresst und der Saft in Flaschen vertheilt war, wurde mir eine Partie Früchte gebracht, welche sich insofern von den vorigen unterschieden, dass dieselben heller roth gefärbt und grösser waren. Dieselben wurden deshalb gesondert ausgepresst. Von dem gleichfalls viel helleren Safte wurde 1 Lit. eingedampft und gab 340 Grm. honigdicken Rückstand, der Rest — im Ganzen 9 Lit. — wurde in einer besonderen Flasche, mit *A* bezeichnet, hingestellt.

Bis August 1881 war in dieser Flasche viel Essigsäure entstanden; Sorbose enthielt die Flüssigkeit jedoch noch nicht.

Es wurden nun 2 Lit. von diesem Safte bis zur Honigconsistenz eingedampft und der etwa 600 Grm. wiegende Abdampfrückstand wurde bis zu 2,6 Lit. in Wasser gelöst, mit *Aa* bezeichnet und bis auf Weiteres hingestellt.

Der Rest von *A* (2100 Grm. honigdicker Substanz enthaltend) wurde mit Wasser bis zum ursprünglichen Volum (9 Lit.) verdünnt und ebenfalls hingestellt.

Im September 1882 war in der Fraction *Aa* Sorbose ziemlich reichlich entstanden, in *A* zwar ebenfalls, aber äusserst wenig. Es wurden jetzt von *A* 3 Lit. entnommen, mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und, mit A_1 bezeichnet, weiterhin stehen gelassen.

Zu A wurden 3 Lit. Wasser gegeben und ebenfalls bis auf Weiteres bei Seite gestellt.

Im Juli 1883 war ebenso in A als auch in A_1 reichlich Sorbose vorhanden. Die letztere Fraction wurde gänzlich eingedampft und gab 600 Grm. syrupdicken Rückstandes, aus welchem 168 Grm. roher Sorbose abgepresst wurden.[1])

Aus A wurden nur 4 Lit. abgedampft, welche 570 Grm. Rückstand gaben, aus welchem 80 Grm. Sorbose abgepresst wurde.

Da in A_1 im August 1881 699 Grm. honigdicker Substanz enthalten waren, so sind im Verlaufe von 13 Monaten gegen 100 Grm. Substanz verbrannt worden; für die Gesammtmenge von A berechnet sich der Verlust an Substanz auf 116 Grm., also geringer als bei A_1. Die grössere Verdünnung bei A_1 beeinflusste einerseits einen verhältnissmässig grösseren Verlust der ursprünglichen Substanz, andererseits aber auch eine Mehrbildung an Sorbose, denn da A doppelt so viel Substanz enthielt als A_1, so hätte sie auch doppelt so viel Sorbose liefern sollen, d. i. 2×168 Grm., während sie nur 180 Grm. enthielt.

Um zu sehen, ob eine noch grössere Verdünnung eine Vergrösserung der Ausbeute an Sorbose zur Folge haben werde, wurden die zurückgebliebenen 5 Lit. mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und weiterhin stehen gelassen.

Als im Mai 1885 die Gesammtmenge dieser Fraction eingedampft wurde, resultirten 400 Grm. syrupdicken Rückstandes, welche gegen 50 Grm. Sorbose lieferten. In dieser letzten Periode war somit abermals ein Verlust von 310 Grm. an Substanz eingetreten, diesmal jedoch auch ein Verlust an Sorbose. Denn wenn im Jahre 1883 diese 5 Lit. (welche mit 5 Lit. Wasser verdünnt wurden) eingedampft worden wären, so hätten sie 710 Grm. Rückstand und 100 Grm. Sorbose ergeben.

---

[1]) Die syrupdicke, von der Sorbose abgepresste Flüssigkeit (350 Grm.) wurde in Wasser zu 6 Lit. gelöst und abermals stehen gelassen, um mich zu überzeugen, ob hierdurch noch eine weitere Bildung von Sorbose stattfinden werde. Als jedoch nach etwa 12 Monaten die Flüssigkeit eingedampft wurde, fand sich keine Sorbose darin vor, der Eindampfrückstand wurde daher mit A_1 bezeichnet neben anderen, ähnlichen, bis auf Weiteres aufbewahrt.

Aus diesen Daten geht zur Genüge hervor, dass eine Verdünnung des ursprünglichen Saftes für das Entstehen von Sorbose vortheilhaft ist. Es darf jedoch eine gewisse Grenze nicht überschritten und andererseits der Saft auch nicht zu lange dem oxydirenden Einflusse der Schimmelpilze überlassen werden. Eine Verdünnung bis zum spec. Gew. von 1,09 bis 1,06 scheint am vortheilhaftesten zu sein, und nach 10—12 Monaten wird man gut thun, eine Probe abzudampfen und sich zu überzeugen, ob schon eine genügende Menge Sorbose entstanden sei.

Bei günstigem Verlauf ist in der zur Consistenz eines dicken Syrups eingedampften Flüssigkeit nach einigen Tagen eine solche Menge von Krystallen ausgeschieden, dass der Krystallbrei nahezu das halbe Volumen einnimmt. Es wird dann die überstehende dicke Flüssigkeit abgegossen, der Krystallbrei in Säcke aus dicker, nicht zu dichter Leinwand eingefüllt und unter langsam gesteigertem Drucke schliesslich bis zu 300 Atmosphären ausgepresst.[1]) Hat man so die Krystalle von dem grössten Theile der Mutterlauge befreit, so werden dieselben in Wasser gelöst, die Lösung mit wenig Eiweiss versetzt, aufgekocht und filtrirt.

Aus dem dann bis zu einem dünnen Syrup eingedampften Filtrate, welches nach Bedarf mit etwas Thierkohle entfärbt worden ist, krystallisirt die Sorbose leicht in schönen grossen Krystallen, welche dann nach bekannten Methoden vollends gereinigt werden können, am besten durch Umkrystallisiren aus kochendem 80procent. Weingeist.

Nachdem in mir die Ueberzeugung Wurzel gefasst hatte, dass die Sorbose in Folge eines Oxydationsprocesses gebildet werde, war es für mich von Interesse, diejenige Substanz zu gewinnen, aus welcher die Sorbose entsteht.

Wie ich bereits erwähnt habe, lag die Vermuthung am nächsten, dass es der Sorbit von Boussingault sei.

Trotz verschiedentlich modificirten Verfahrens wollte es mir jedoch nicht gelingen, eine Substanz zu erhalten, welche mit den von Boussingault für Sorbit angegebenen Eigen-

[1]) Die trocknen Presskuchen werden dann mit sehr wenig Wasser bis zu einem dicken Teig verrieben und wiederholt ausgepresst.

schaften vollkommen in Einklang hätte gebracht werden können. In manchen Punkten fand sich wohl Uebereinstimmung, so z. B. hinsichtlich der Ausscheidung aus heissem 99procent. Alkohol, Nichtverkohlung beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und Nichtreducirung der Fehling'schen Lösung. Allein aus Wasser waren keine Krystalle zu erhalten, sondern immer nur die bereits erwähnten gallertartigen, kugeligen Massen. Auch der Schmelzpunkt der aus Alkohol abgeschiedenen und im Exsiccator getrockneten Substanz war kein scharfer und von dem für Sorbit angegebenen verschieden.

Nachdem meine Bemühungen, direct aus dem Safte der Vogelbeeren eine wohl charakterisirte Substanz zu gewinnen, ohne Erfolg waren, trachtete ich, ein Derivat meiner Substanz zu erhalten, aus welchem die Muttersubstanz leicht hätte regenerirt werden können.

Zu diesem Zwecke wurden 2 Grm. einer solchen aus Alkohol ausgeschiedenen und im Exsiccator eingetrockneten Gallerte mit 8 Grm. Essigsäureanhydrid in ein Glasrohr eingeschmolzen und einige Sunden im Wasserbad erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde ein Theil des Röhreninhaltes, eine homogene lichtgelbe Flüssigkeit bildend, mit Wasser versetzt, was eine Ausscheidung von Oeltropfen zur Folge hatte. Es wurde hierauf die wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit den ausgeschiedenen Oeltropfen vereinigt, mit einer Sodalösung durchgeschüttelt und die nun von Essigsäure freie Aetherlösung bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten gelassen.

Die zurückgebliebene ölförmige Flüssigkeit zeigte jedoch selbst nach längerem Stehen im Exsiccator keine Neigung zur Krystallisation. Die Hauptmenge des rohen Einwirkungsproduktes wurde, um ein Anziehen von Feuchtigkeit zu verhindern, nach Entnahme der Probe, wieder eingeschmolzen. Nach mehreren Monaten war in derselben ein kleiner Krystall entstanden. Es wurde jetzt das Rohr nochmals 12 Stunden lang im Wasserbade erhitzt und dann die Gesammtmenge mit Wasser versetzt und ebenso behandelt wie die erwähnte Probe. Jetzt konnte beobachtet werden, dass in der ätherischen Lösung nach kurzer Zeit glänzende, farblose Krystalle sich auszuscheiden begannen. Als keine weitere Ver-

mehrung der Krystalle stattfand, wurde der Aetherauszug von den am Boden und den Wänden des Glases festsitzenden Krystallen abgegossen und dieselben mit reinem Aether, in welchem sie bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst wenig löslich sind, mehrmals gewaschen.

Das so erhaltene Acetylderivat zeigte einen Schmelzpunkt von 100,2°, welcher durch Umkrystallisiren aus Methyl- oder Aethylalkohol sich nicht änderte.

Der von den Krystallen abgegossene Aetherauszug hinterliess nach Abdestilliren des Aethers wenig von einer amorphen halbflüssigen Masse, in welcher nach langem Stehen sich noch eine geringe Menge von Krystallen ausschied, welche durch Aether, in welchem die amorphe Verbindung sehr leicht löslich ist, von dieser letzteren getrennt werden konnten.

In der Folge fand ich, dass dieses Acetylderivat sich viel einfacher erhalten liess durch Erhitzen meines gallertartigen Körpers mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und der vierfachen Menge Essigsäureanhydrids.

Dieses Acetylderivat war durch Barythydrat leicht verseifbar. Aus der durch Erhitzen desselben mit Barytwasser erhaltenen Lösung wurde das Baryum durch die gerade nöthige Menge Schwefelsäure ausgefällt und das vom Baryumsulfat getrennte Filtrat im Wasserbade zur Verjagung der Essigsäure eingedampft.

Nach einigen Tagen erstarrte der unter einer Glocke neben Aetzkalk gestellte Eindampfrückstand zu einer durchsichtigen Gallerte, welche schliesslich zu einer durchscheinenden Masse eintrocknete. Dieselbe wurde jetzt in heissem, nahezu absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich der Körper in den erwähnten opalisirenden kugeligen oder warzenförmigen Massen aus, genau so, wie die direct aus den Vogelbeeren gewonnene Substanz, aus Wasser jedoch immer wieder gallertartig.

Angesichts dieser Erfahrungen musste ich annehmen, dass ich es mit einer neuen, von dem Sorbit Boussingault's verschiedenen, möglicherweise isomeren Substanz zu thun habe, und da nur der frische Saft diese Substanz in reichlicher Menge enthielt, in solchem hingegen, welcher bereits über ein Jahr gestanden hatte und gute Ausbeute an Sorbose lieferte,

diese gallertartige Substanz nicht mehr vorhanden war, so musste ich dieselbe als diejenige ansehen, aus welcher die Sorbose unter dem oxydirenden Einflusse der Schimmelpilze entsteht.

Ich versuchte nun, aus meiner Substanz durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und später mit Kaliumpermanganat die Sorbose darzustellen, bisher jedoch vergeblich.

Unter Anwendung der genannten Oxydationsmittel resultirten Syrupe, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten, und aus welchen mittelst Phenylhydrazin ein mit den Eigenschaften des Glucosazons Fischer's übereinstimmendes Derivat erhalten wurde. Es war somit statt der erwarteten Sorbose anscheinend Trauben- oder Fruchtzucker entstanden, welch letztere Zuckerarten bekanntlich ein und dasselbe Glucosazon liefern.

Ich war im Begriff andere Oxydationsmittel zu versuchen, als die Publicationen von C. Vincent und Delachanal[1]) und J. Meunier[2]) zu meiner Kenntniss gelangten, wonach die Ersteren durch eine Modification des Verfahrens von Boussingault leicht krystallisirenden Sorbit in reichlicher Quantität aus dem Vogelbeersafte erhalten konnten. Da diese Modification zum Theil in der Anwendung eines Vacuums beim Eindampfen des Saftes beruht, ich jedoch nur im Besitze unter gewöhnlichem Luftdruck bereits eingedampften Saftes mich befand, so musste ich den Herbst des vorigen Jahres abwarten, um mit frischen Früchten genau nach Angabe der genannten Herren die Darstellung des Sorbits neuerdings zu versuchen.

Vorläufig konnte ich aus der Publication J. Meunier's Nutzen ziehen, um mich zu überzeugen, ob meine Substanz nicht am Ende doch nur nicht völlig reiner Sorbit oder aber wirklich von letzterem verschieden sei. Ich habe daher aus meinem Körper durch Zusammenbringen mit der gleichen Menge 50 procent. Schwefelsäure und der vorgeschriebenen Quantität Benzaldehyds das Benzoal[3]) zu erhalten versucht,

---

[1]) Compt. rend. 108, 147—148. [2]) Das. S. 148—149.

[3]) Der Ausdruck „Benzoal" dürfte für diese Körperklasse angezeigter sein, als der von Meunier gebrauchte: „Benzylal".

was auch mit Leichtigkeit gelang. Mein Benzoal schmolz jedoch nach dem Reinigen durch Lösen in heissem Alkohol oder Essigäther, aus welchen Lösungsmitteln sich dasselbe beim Abkühlen in durchscheinenden, kugeligen, gallertartigen Aggregaten ausschied, welche an der Luft zu einem amorphen Pulver eintrockneten, bei 190°—191°, während Meunier für sein Benzoal den Schmelzp. 160° angiebt.

Nach dem Zersetzen dieses Benzoals durch sehr verdünnte Schwefelsäure in der Weise, wie dies C. Vincent und Delachanal[1]) angeben, resultirte jedoch meine ursprüngliche Substanz, welche aus Wasser nicht krystallisirte, sondern immer wieder gallertartig sich ausschied.

Der verschiedene, so bedeutend höhere Schmelzpunkt meines Benzoals von dem Benzoal des Sorbits Meunier's, sowie auch der Umstand, dass ich aus diesem Benzoal krystallinischen Sorbit auch nicht erhielt, bestärkten mich in meiner Ansicht, dass meine Substanz verschieden von Sorbit sei. Diese Ansicht fand eine weitere Stütze in einer späteren Publication von C. Vincent und Delachanal[2]), wonach diese Herren aus dem Sorbit ein Acetylderivat in Form eines in Aether leicht löslichen Syrups erhielten, während mein Acetylderivat fest und krystallisirend war.

Mittlerweile war die Zeit der Reife der Früchte des Vogelbeerbaumes herangerückt, und es konnte demnach mit frischem Safte, genau nach Angabe der Herren C. Vincent und Delachanal[3]), nochmals die Darstellung von Sorbit versucht werden, welcher Aufgabe sich mein Assistent, Herr Br. Rożański unterzog.

Die Früchte waren am 23. August 1889 gesammelt worden und wurden Tags darauf ausgepresst. Von den Pressrückständen wurde durch Aufkochen mit Wasser noch ein Aufguss bereitet. Vom direct ausgepressten Safte und ebenso von dem Aufguss wurde je eine kleine Quantität in mit Leinwand lose bedeckten Flaschen bei Seite gestellt, die Hauptmenge aber sofort weiter verarbeitet. 100 Ccm. des Saftes hinterliessen nach dem Eindampfen 21,8 Grm. Rückstand von der Consistenz

---

[1]) Compt. rend. **108**, 147—148. [2]) Das. **109**, 678.
[3]) Das. **108**, 147.

eines dicken Honigs, aus welchem mit Schwefelsäure und Benzaldehyd 17,2 Grm. rohen Benzoals erhalten wurden.[1]) Der Rest, etwa 4 Lit. Saft und 2 Lit. Aufguss, wurden jeder für sich nach der Methode von C. Vincent und Delachanal aufgearbeitet, das Produkt war jedoch auch in diesem Falle nicht zum Krystallisiren zu bringen und stimmte in allen Punkten mit meiner mehrfach erwähnten gallertartigen Substanz überein, was wiederum ein Grund mehr war, meine Meinung aufrecht zu erhalten, dass ich es mit einem von dem Sorbit verschiedenen Körper zu thun habe, welche Meinung im Nachfolgenden eine weitere Stütze fand.

Wie bereits erwähnt, gelang es mir nicht, durch Oxydation mit Salpetersäure und ebenso wenig mit Kaliumpermanganat aus meiner Substanz Sorbose zu erhalten, was im bejahenden Falle ein unanfechtbarer Beweis für meine Ansicht, dass diese Zuckerart das Oxydationsprodukt der gallertartigen Substanz sei, gewesen wäre.

Ehe ich anderweitige Oxydationsmittel in Anwendung brachte, wollte ich versuchen, ob für meine Ansicht nicht auf entgegengesetztem Wege der Beweis zu führen wäre. War die Sorbose wirklich das Oxydationsprodukt der gallertartigen Substanz, so sollte die erstere durch Wasserstoffanlagerung in diese letztere überführbar sein.

Ich habe deshalb auf eine 10procent. Lösung von Sorbose $2^1/_2$ procent. Natriumamalgam einwirken lassen.

Aus den Arbeiten E. Fischer's ist es bekannt, wie schwierig und unvollständig die Zuckerarten in die zugehörigen Alkohole durch Wasserstoffanlagerung sich verwandeln lassen; ich war daher nicht wenig überrascht, zu finden, wie wunderbar leicht die Sorbose Wasserstoff aufnimmt. Für den ersten

---

[1]) Am 26. October 1889, nach Beendigung der alkoholischen Gährung, wog der bei Seite gestellte Saft 1,33 Kilogrm., der Aufguss 1,5 Kilogrm. Bis Anfang November l. J. war vom Safte gegen 70 Grm. abgedunstet, respective um so viel weniger wog der Saft, der Aufguss wog um diese Zeit etwa 100 Grm. weniger. 100 Ccm. des Saftes hinterliessen 20,6 Grm. honigdicken Rückstand, in welchem noch keine Sorbose vorhanden war. 100 Ccm. des Aufgusses hinterliessen 6 Grm. Rückstand, welcher reichlich Sorbose enthielt.

Versuch wurden 10 Grm. Sorbose in 100 Grm. Wasser gelöst und das Amalgam in Antheilen von 10—20 Grm. zugesetzt.

Beim Schütteln zerfloss das Amalgam sofort, ohne dass auch nur eine Spur von Wasserstoff entwichen wäre.[1]) Nachdem etwa 60 Grm. Amalgam verbraucht waren, wurde mit doppeltnormaler Schwefelsäure neutralisirt und hierauf neue Mengen Amalgam eingeführt. Wenn während des Schüttelns eine Erwärmung eintrat, was übrigens nur im Anfange der Reaction der Fall war, so wurde die Flasche durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt.

Nachdem etwa 160 Grm. Amalgam verbraucht waren, schien die Reaction beendigt. Jetzt wurde die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, vom Quecksilber abgegossen und auf ein Wasserbad zum Eindampfen hingestellt. Nach dem Erwärmen nahm die anfänglich farb- und geruchlose Lösung eine gelbliche Farbe an und einen eigenthümlichen, angenehmen, aromatischen Geruch.[2])

Nachdem die Flüssigkeit etwa auf ein Drittel des ursprünglichen Volums eingedampft war, wurde das Natriumsulfat mit Alkohol ausgefällt und das Filtrat durch Abdampfen oder Abdestilliren vom Alkohol befreit. Hierbei schied sich in der Regel eine sehr geringe Menge einer braungelben, harzartigen Substanz ab, von welcher die Lösung durch Ausschütteln mit Aether befreit wurde. Die so vom Harze befreite Flüssigkeit

[1]) Während des Schüttelns wurde die mit einem sorgfältig eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossene Flasche mit dem Hals nach abwärts gehalten und nach einigen Minuten langem Schütteln zeigte sich beim vorsichtigen Lüften des Stöpsels nicht der geringste Druck nach aussen.

[2]) Da bekanntlich Sorboselösungen sich beim Erwärmen mit Alkalien gelb färben, so konnte diese Färbung von theilweise unverändert gebliebener Sorbose herrühren; ich prüfte diese Flüssigkeit daher nochmals mit Lackmuspapier und fand sie in der That schwach alkalisch; es muss somit nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure durch einen Rückhalt von Natriumamalgam im Quecksilber die neutral gemachte Flüssigkeit wieder schwach alkalisch geworden sein. In der Folge wurde daher die Flüssigkeit nach dem Abgiessen vom Quecksilber immer geprüft und erst nachdem sie schwach saure Reaction zeigte, zum Abdampfen hingestellt. An solcher schwach sauren Lösung konnte der erwähnte Geruch nicht beobachtet werden, auch färbte sich dann dieselbe entweder nicht oder nur unbedeutend.

wurde nun vollends bis zur Syrupconsistenz eingedampft und der Eindampfungsrückstand mit absolutem Alkohol in der Wärme extrahirt. Aus der heissen alkoholischen Lösung schied sich ein Syrup aus, welcher weder bei längerem Verbleiben in der überstehenden Lösung, noch auch nach dem Entfernen dieser letzteren zum Krystallisiren zu bringen war.

Dieser Syrup wurde daher mit Schwefelsäure und Benzaldehyd in das Benzoal übergeführt.[1]) Das Benzoal wurde nach dem Waschen mit Wasser und schliesslich mit Alkohol in heissem Alkohol gelöst und filtrirt. Aus dem noch warmen Filtrate begannen feine Nadeln sich auszuscheiden, und als dieselben sich nicht weiter vermehrten und gallertartiges Acetal sich auszuscheiden begann, wurde filtrirt. Im Filtrate waren nach dem Erkalten jetzt nur durchscheinende gallertartige Massen bemerkbar. Diese machten den überwiegenden Bestandtheil (*A*) des rohen Benzoals aus und trockneten nach dem Abpressen von der alkoholischen Lösung an der Luft zu einem weissen Pulver, dessen Schmelzp. bei 178°—199½° gefunden wurde; nach nochmaligem Abwaschen mit Alkohol und starkem Auspressen schmolz dieses Benzoal grösstentheils bei 182°—197°, einzelne Partikelchen waren jedoch erst bei 201,5° vollkommen klar geschmolzen.

Die gleich nach dem Abfiltriren abgeschiedenen, mit etwas gallertartiger Substanz verunreinigten Nadeln wurden nochmals in heissem Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen schieden sich dann nur Nadeln aus, die gallertartige Verbindung blieb in Lösung. Dieses in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirte Benzoal (*B*) schmolz bei 220° — 226°, und als die Schmelzpunktsbestimmung in demselben Röhrchen wiederholt wurde, bei 218°—220°. Es lag in diesem Präparate möglicher Weise dasselbe Benzoal vor, welches ich aus den von der Sorbose abgepressten Syrupen erhielt und von dem ich weiter unten Erwähnung thun werde.

Bisher hatte ich es in nicht zureichender Menge, um über dessen Natur näheren Aufschluss gewinnen zu können. Ich

[1]) In der Folge wurde das Auskochen mit Alkohol und auch das Ausschütteln mit Aether unterlassen und die nach Ausfällung der Hauptmenge des Natriumsulfats filtrirte Lösung sofort zur Syrupconsistenz verdampft und zur Darstellung des Benzoals verwendet.

habe deshalb in diesen Ferien eine grössere Partie Sorbose hydrogenisirt und in das rohe Benzoal verwandelt, bisher jedoch nicht Zeit gefunden, dasselbe weiter zu verarbeiten; hätte daher auch meine heutige Mittheilung lieber für eine spätere Zeit zurückgehalten, wenn nicht die neueste Publication der Herren C. Vincent und Delachanal[1]) — auf die ich durch eine im 14. Heft der Berichte der „Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin", welches mir zu Anfang dieses Monates zukam, enthaltene Correspondenz aufmerksam gemacht wurde — mich für das Gegentheilt gestimmt hätte.

Das aus heissem Alkohol gallertartig ausgeschiedene Benzoal (*A*) wurde durch Erhitzen mit schwach angesäuertem Wasser zersetzt, die Lösung vom Benzaldehyd getrennt und in der vorerwähnten Weise weiter verarbeitet.

Das Resultat war dieselbe gallertartige Substanz, in nichts von der direct aus dem Safte der Vogelbeeren erhaltenen verschieden. Diese durch Hydrogenisiren der Sorbose erhaltene Substanz wurde nun in der bereits erwähnten Weise in das Acetylderivat umgewandelt, und dieses krystallisirte in denselben säulen- oder nadelförmigen Krystallen[2]), wie das auf S. 553 erwähnte, zeigte denselben Schmelzp. (100,2°) und stimmte auch in anderen Punkten mit demselben vollkommen überein.

Es wäre somit der indirecte Beweis geliefert, dass die Sorbose, welche sich durch Hydrogenisation in die gallertartige Substanz so leicht umwandeln lässt, auch aus dieser letzteren, und zwar durch Oxydation entsteht.

Angesichts des Umstandes, dass auf so verschiedenen Wegen immer nur diese gallertartige Substanz erhalten wurde, wäre wohl die Ansicht gerechtfertigt gewesen, dass dieselbe von dem Sorbit Boussingault's verschieden ist. Und in der That ist sie verschieden, aber doch mit Sorbit sehr nahe verwandt, und zwar, wie ich anzunehmen Grund habe, entweder

---

[1]) Compt. rend. 111, 51—53.

[2]) In den beim Umkrystallisiren des Rohproduktes resultirenden Zwischenfractionen konnten mitunter zwischen den Nadeln sechsseitige Blättchen beobachtet werden. Diese letzteren konnte ich jedoch bisher nicht von den Nadeln trennen. Ich hoffe jedoch, dass mir dies später, wenn ich die Acetylverbindung in grösserem Maassstabe werde erhalten haben, doch gelingen werde.

der wasserfreie Sorbit oder ein zwischen diesem und dem in Nadeln krystallisirten stehendes intermediäres Hydrat. Diese Frage endgültig zu entscheiden, ist zwar bei den unerquicklichen Eigenschaften dieses Körpers keine leichte Aufgabe, aus dem Nachfolgenden wird man jedoch ersehen, dass diese Ansicht nicht ohne Berechtigung ist.

In der letzten Zeit ist es mir nämlich doch gelungen, krystallisirten Sorbit zu erhalten, und einmal im Besitze desselben konnte ich auch durch Einführung eines Kryställchens in syrupdicke Lösungen meines gallertartigen Sorbits dieselben zum Krystallisiren bringen.

Zur Zerlegung des Benzoals habe ich mich anfänglich an die Vorschrift der Herren C. Vincent und Delachanal gehalten, d. h. sehr verdünnte Schwefelsäure in Anwendung gebracht; da ich jedoch die später nöthige Entfernung der Schwefelsäure lästig fand, so habe ich andere Säuren, Salz- und Salpetersäure versucht, und als ich gefunden, dass dieselben ebenso wirksam sind, Versuche angestellt, wie weit man mit dem Säurezusatz heruntergehen kann. Schliesslich bin ich bei folgendem Verhältniss stehen geblieben: 10 Theile Benzoal, 30 Theile Wasser, 1 Theil 5 procent. Salpetersäure.[1]) Bei Einhaltung dieses Verhältnisses ist die Zerlegung des Benzoals nach halb- bis einstündigem Kochen, je nach der angewandten Menge Benzoals, beendet und man braucht dann nur den Benzaldehyd mittelst Wasserdampft abzudestilliren und die rückständige Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Syrupconsistenz einzudampfen. Ein Entfernen der so äusserst geringen Menge Salpetersäure ist für die meisten Zwecke überflüssig, ebenso auch der geringen Menge der Benzoësäure, dieser letzteren besonders dann, wenn man, wie ich dies in letzter Zeit gethan habe, mit Alkohol oder mit Kalihydratlösung gewaschenes Benzoal verwendet, wo alsdann nur äusserst geringe Mengen von Benzoësäure in der Sorbitlösung, nach Abdestilliren des Benzaldehyds vorhanden sind. Selbstverständlich steht nichts im Wege, um durch Waschen des auskrystallisirten Sorbits mit Alkohol, ebensowohl die Spuren von Salpetersäure, wie auch jene der Benzoësäure vollkommen zu entfernen und durch

[1]) Einen Zusatz von Benzaldehyd fand ich für überflüssig.

Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist ein vollkommen reines Präparat zu erhalten.

Als ich in der vorerwähnten Weise eine Partie Benzoals, welches mit Kalihydratlösung gewaschen war, zerlegte, war die zur Syrupconsistenz eingedampfte Lösung schon über Nacht zum grossen Theil krystallisirt und erstarrte im Laufe des Tages vollends zu einer krystallinischen Masse. Durch Einführung einer Spur von dieser Krystallmasse in syrupdicke Lösungen meines gallertartigen Sorbits konnten dann auch diese leicht zum Krystallisiren gebracht werden. Aber selbst ohne diesen Behelf, als ich einen Theil des gallertartigen Sorbits mit Wasser, dem eine geringe Menge Salpetersäure, etwa in dem Verhältniss wie für die Zerlegung von Benzoal, zugesetzt wurde, einige Zeit erhitzte, krystallisirte dann die zur Syrupconsistenz (unter gewöhnlichem Luftdrucke) eingedampfte Lösung nach einigen Tagen vollständig.

Es konnte also die vorige gallertartige Ausscheidung nicht durch eine etwaige Verunreinigung bedingt sein, da die Spur Salpetersäure dieselbe doch unmöglich hätte beseitigen können, vielmehr muss ich annehmen, dass in diesem letzteren Falle die spätere Krystallisation des Sorbits in der hydratisirenden Wirkung der sehr verdünnten Salpetersäure ihren Grund hatte. Es wäre somit die Natur meines gallertartigen Körpers aufgeklärt und demnach auch die Sorbose als das Oxydationsprodukt des Sorbits gekennzeichnet.

Zum Schlusse möchte ich noch einer Beobachtung Erwähnung thun, auf die ich in einer späteren Mittheilung ausführlicher zurückkommen werde.

Nachdem ich die Meunier'sche Benzoalmethode an meiner gallertartigen Substanz und den Extracten aus frischem Safte in Anwendung gebracht hatte, versuchte ich dieselbe auch an den von der Sorbose abgepressten Syrupen, aus welchen keine Sorbose mehr abscheidbar war. Als ich nun ein solches Produkt, welches aus den im Jahre 1880 gesammelten grösseren und helleren Früchten stammte [1]), mit Alkohol extrahirte und den nach Abdunstung des Alkohols erhaltenen

---

[1]) Aus der auf S. 550 in der Anmerk. mit A_1 bezeichneten Flüssigkeit.

Syrup mit Schwefelsäure und Benzaldehyd zusammenbrachte, erhielt ich ein Benzoal, welches sich total verschieden von jenem erwies, welches ich aus frischen Säften erhielt.

Während nämlich das letztere aus den verschiedensten Lösungsmitteln sich immer gallertartig ausschied, krystallisirte das erstere aus heissem Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln aus. Dieses Benzoal liess sich zudem in zwei verschiedene Körper durch successive Behandlung mit heissem Alkohol zerlegen: in einen in heissem Alkohol leichter und einen darin nur äusserst wenig löslichen Antheil.

Das rohe Benzoal schmolz nach dem Waschen mit Alkohol zwischen 184°—205°.

Nach Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz das leichter lösliche bei 224°—229°, und nachdem dasselbe nochmals aus heissem Aceton, in welchem es etwas leichter löslich ist als in Alkohol und aus welchem es sich besonders schön ausscheidet, krystallisirt war, stieg der Schmelzp. auf 230°—231,5°.

Der in heissem Alkohol schwerer lösliche Antheil schmolz bei 229°—236°.

Als diese Benzoale mit schwach angesäuertem Wasser erhitzt wurden, ging das erstere schnell in Lösung, während auf das letztere auch stundenlanges Kochen anscheinend ohne Einwirkung war. Als die aus ersterem erhaltene Lösung von dem regenerirten Benzaldehyd befreit und mit Baryumcarbonat die Schwefelsäure abgeschieden war, wurde eingedampft, und der syrupöse Rückstand mit nahezu absolutem Alkohol in der Wärme extrahirt. Beim Erkalten schieden sich zunächst Oeltropfen aus, nach einigen Tagen waren jedoch dieselben in durchsichtige, derbe Krystalle umgewandelt, welche dem Anscheine nach rhombische Blättchen vorstellen. Auch aus Wasser, in welchem dieser Körper übrigens sehr leicht löslich ist, konnten solche tafelförmige rhombische Krystalle erhalten werden.

Der aus Alkohol krystallisirte und nach dem Zerreiben mehrere Tage im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrte Körper schmolz bei 72°—74°, ein von anderer Darstellung[1]) herrührender bei 72,5°—74°.

[1]) Unter Anwendung von Salpetersäure.

Diese Schmelzpunkte, wie auch jene der Benzoale, möchte ich übrigens so lange als nicht endgültige bezeichnen, bis ich den Körper, welcher, nebenbei bemerkt, mitunter aus dem syrupösen Zustande durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen war, in grösserer Menge dargestellt und eingehender werde untersucht haben.

Dass in diesem Körper, welcher einen rein süssen Geschmack besitzt, ein mehratomiger Alkohol vorliegt, ist wohl angesichts der Benzoalbildung nicht zu bezweifeln; ob derselbe jedoch mit den bisher bekannten sechsatomigen Alkoholen isomer oder homolog oder auch anderwerthig ist, muss erst eine weitere Untersuchung zeigen, deren Verfolg ich mir vorbehalte.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXXIX. Ueber absolute Ortsbestimmungen durch Ueberführung von p-Dinitroverbindungen in Chinone;

von

Ad. Claus.

Wie ich vor einiger Zeit in einer, gemeinschaftlich mit Runschke[1]) ausgeführten Untersuchung beschrieben habe, ist es uns gelungen, für das (4—6) Dichlorderivat des m-Xylols eine als absolut zu bezeichnende Ortsbestimmung dadurch zu erreichen, dass wir die beiden, im Dichlorxylol noch vorhandenen Benzol-Wasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzten und deren Paraständigkeit durch ihre Ueberführung (über die Diamidoverbindung) in Chinonbindung nachwiesen. Um die Brauchbarkeit dieser Methode als einer allgemeinen Methode zum Stellungsnachweis tetrasubstituirter Benzolabkömmlinge zu prüfen, hatte ich eine Reihe analoger Verbindungen in Untersuchung ziehen lassen, musste

[1]) Claus u. Runschke, dies. Journ. 42, 112.

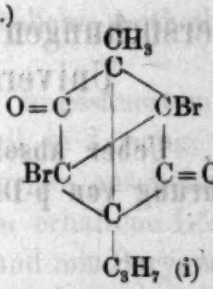
aber damals noch auf die Abgabe eines definitiven Urtheils verzichten, weil sich der glatten Ausführung der betreffenden Umsetzungsreactionen, namentlich der Reduction der Nitrogruppen, resp. der Isolirung der Diamine, in den einzelnen Fällen Schwierigkeiten entgegenstellten, zu deren Ueberwindung ein eingehenderes Studium der betreffenden Reactionen im Speciellen nöthig erschien. —

Meine damals ausgesprochene Erwartung hat sich denn inzwischen auch vollkommen bestätigt und, wie die folgenden experimentellen Mittheilungen belegen, ist in allen den damals aufgeführten Fällen die Ortsbestimmung auf dem geplanten Wege sicher und zweifelsohne durchgeführt, so dass man nun wohl mit Recht sagen kann, es werde sich für die allgemeine Anwendung dieser Methode höchstens noch im einzelnen Fall um die Feststellung der speciellen Versuchsbedingungen handeln können.

(Claus und Raps.)

I. p-Isocymol.

(2—5)Bibrom-(1—4)isocymo-(3—6)chinon:



(Nach Untersuchungen von G. Raps.)

Für das schon wiederholt erwähnte Dinitrodibrom-Derivat[1]) des Camphercymols war von Hömberg[2]) angegeben worden, dass die Reduction der Nitrogruppen mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln nicht zu erreichen sei.

Diese Angabe hat sich bei sorgfältiger Wiederholung der Reductionsversuche als durchaus irrig erwiesen und die Beobachtung Hömbergs, dass er aus der Reaction den grössten, oder einen grossen Theil der Dinitroverbindung unverändert wieder erhielt, führt sich darauf zurück, dass er die Einwirkung des Reductionsmittels nicht lange genug andauern liess, sondern zu früh unterbrach. Genau wie bei den entsprechenden Dinitrodibromderivaten der synthetischen Cymole muss auch bei diesem Derivat des Camphercymols

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 15. [2]) Das. 42, 114.

das Kochen mit der alkoholisch-salzsauren Zinnchlorürlösung wenigstens 12—14 Stunden andauern, um beendet zu sein: Und wenn man, namentlich unter Anwendung von zu wenig Alkohol, so dass das an und für sich schwer lösliche Dinitrodibrom-p-isocymol nicht gelöst ist, nach etwa einer Stunde mit dem Kochen aufhört, dann erhält man allerdings so ziemlich die ganze Menge der zur Reaction genommenen Dinitroverbindung unverändert wieder. Die Beendigung der Reaction erkennt man sicher nur daran, dass unter Anwendung der genau berechneten Menge Zinnchlorür eine herausgenommene Probe der Reactionsflüssigkeit auf Zusatz von Schwefelwasserstoff den rein gelben Niederschlag von Zinnsulfid zur Entstehung bringt.

Zur Gewinnung des Diamins dampft man nach beendeter Reduction die Reactionsmasse zum Vertreiben des Alkokols ein, übersättigt den Rückstand nach Zugabe von Wasser mit Alkali und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung behandelt man nach dem vollkommnen Trocknen mit Chlorcalcium am besten mit Salzsäuregas, wodurch das Hydrochlorat des Diamins am schnellsten rein und in einer für die Oxydation geeigneten Form erhalten wird.

Auch mit Zinkstaub, sowie mit Eisenpulver gelingt die Reduction des Dinitrodibrom-p-isocymols ohne Schwierigkeit, wenn man die richtigen Verhältnisse trifft; und Hömberg hat offenbar bei seinen Versuchen theils nicht lange genug, theils auf zu hohe Temperatur erhitzt. — Die beste Vorschrift, die übrigens ebenso für die Derivate der andern, weiter unten besprochenen Cymole gilt, ist die: Zur Reduction von etwa 3 Grm. Dinitrodibromcymol werden 20 Grm. gutes Eisenpulver mit Wasser zu einem mässig dicken Brei in einem Bechergläschen angerieben und sodann etwa 5 Tropfen Salzsäure zugegeben: Unter gelindem Erwärmen und fortwährendem Rühren wird die Nitroverbindung eingetragen und die ganze Masse im Allgemeinen etwa 1—$1^1/_2$ Stunden unter diesen Verhältnissen erhalten. Die Reduction macht sich dabei durch ein schwammiges Aufblähen der Masse bemerkbar, welches mit dem Ende der Reaction wieder verschwindet. — Nach dem Erkalten extrahirt man wiederholt mit Aether und fällt aus dieser Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas das

trockne salzsaure Salz, welches durch Zersetzung mit Ammoniak das Diamin leicht rein und in guter Ausbeute liefert.

Das (3—6) Diamido (2—5) dibrom-p-isocymol:

$$\overset{1.}{C}H_3 . C_3\overset{4.}{H}_{7(i)} . C_6\overset{2.\,5.}{Br}_2 . (\overset{3.\,6.}{N}H_2)_2,$$

krystallisirt in kleinen, farblosen Nädelchen, die in Aether und in Alkohol leicht löslich sind. Sie schmelzen bei 105° (uncorr.).

Das salzsaure Salz fällt aus der trocknen ätherischen Lösung durch Chlorwasserstoffgas als in der Regel schnell eine schwachröthliche Farbe annehmendes Pulver, das ungemein begierig Wasser anzieht und beim Vorhandensein von Feuchtigkeit zu einer dicken, ölartigen Masse zergeht. Das getrocknete Salz verliert jedoch nach einigem Aufbewahren die Hygroskopicität und die Leichtlöslichkeit in Wasser.

Das Platindoppelsalz:

$$[\overset{1.}{C}H_3 . C_3\overset{4.}{H}_{7(i)} . C_6\overset{2.\,5.}{Br}_2 (\overset{3.\,6.}{N}H_2)_2 . HCl]_2 . PtCl_4,$$

scheidet sich beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid aus; bildet goldgelbe, metallglänzende Schüppchen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,4	18,6 %.

Das Bibrom-p-isocymochinon: $\overset{1.}{C}H_3 . C_3\overset{4.}{H}_7 . C_6\overset{2.\,5.}{Br}_2 . \overset{3.\,6.}{O}_2$, wird am besten aus der wässrigen Lösung des salzsauren Diamins durch Oxydation mit Chromsäure erhalten. Im Gegensatz zu den analogen Derivaten des synthetischen o-Cymols und m-Cymols scheidet sich dieses Chinon direct aus der Oxydationsflüssigkeit im festen compacten Zustand aus und zwar in Form von hellgelben Blättchen, deren Schmelzpunkt 74° (uncorr.) ist. Das Chinon sublimirt zu hellgelben, federartigen Krystallcombinationen und krystallisirt aus alkoholischer Lösung in derben, gelben Prismen; beide ebenfalls bei 74° schmelzend.

Die Reduction dieses Dibrom-p-isocymochinons zu dem Hydrochinon: $\overset{1.}{C}H_3 . C_3\overset{4.}{H}_{7(i)} . C_6\overset{2.\,5.}{Br}_2 . (\overset{3.\,6.}{O}H)_2$, geht verhältnissmässig nicht leicht, wenigstens bedeutend schwieriger als die der anderen, unten erwähnten Cymochinone,

vor sich. Am besten erhält man das Hydrochinon durch Erhitzen des Chinons mit einer wässrigen Lösung von Schwefligsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 100°. — Man erhält dann das Hydrochinon in Form von weissen Blättchen, die bei 64° (uncorr.) schmelzen. — Auch durch Reduction der ätherischen Lösung des Chinons mit Zinnchlorür und Salzsäure und nachheriges Uebertreiben des Reactionsproduktes mit Wasserdampf erhält man, wenn auch nur mit sehr geringer Ausbeute, das Hydrochinon in kleinen, weissen Krystallflocken, die gleichfalls bei 64° (uncorr.) schmelzen. — (Die eingehende Untersuchung aller dieser Verbindungen wird von Herrn Noetzel fortgesetzt.)

(Claus und Herfeldt.)

II. m-Cymol.

(Nach Untersuchungen von E. Herfeldt.)[1])

Für die Darstellung des im Ganzen noch wenig eingehend studirten m-Cymols[2]) sei die folgende, im Detail durchgearbeitete Darstellungsmethode vorausgeschickt, die auch vielleicht durch die genaue Vorschrift zur Gewinnung des m-Bromtoluols von Interesse sein dürfte.

500 Grm. p-Toluidin werden in 1500 Grm. Eisessig 18 Stunden lang gekocht. Dem völlig erkalteten Gesammtprodukt werden 800 Grm. Brom, in 1000 Grm. Eisessig gelöst, nach und nach zugegeben.

Das gebildete Acet-m-brom-p-toluid wird durch Giessen in Eiswasser und rasches Absaugen isoliert.

400 Grm. des erhaltenen Acetbromtoluids werden sodann mit 200 Grm. Aetznatron (das Dreifache der berechneten Menge) mit 1 Lit. Alkohol und ½ Lit. Wasser übergossen und eine Stunde lang auf dem Wasserbad gekocht.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird das m-Brom-p-toluidin mit Wasserdämpfen übergetrieben.

300 Grm. desselben werden nun in der sechsfachen Menge Alkohol gelöst und mit 240 Grm. concentrirter Schwefelsäure versetzt.

Der in Kältemischung oder auch in Eiswasser gestellten Lösung werden 120 Grm. Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, zugegeben. Nach zwölfstündiger Einwirkung (die Kältemischung ist nicht zu erneuern)

---

[1]) Eberhard Herfeldt, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1890.

[2]) Claus u. Stüsser, Ber. 13, 899.

wird auf dem Wasserbad zu gelindem Sieden erhitzt, bis eine nennenswerthe Stickstoffentwicklung nicht mehr sichtbar ist.

Nach dem Erkalten giesst man in die sechsfache Menge Wasser und reinigt das abgeschiedene Oel durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen (wenn nöthig, mehrmals).

In dieser Weise erzielt man aus 1 Kilo Paratoluidin 600 Grm. reines m-Bromtoluol.

Aus letzterem und Normalpropylbromid wird nach der Fittig'schen Methode durch Einwirkung von metallischem Natrium in ätherischer Lösung das m-Cymol dargestellt.

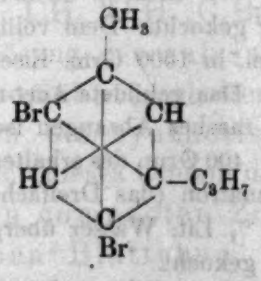
Hauptbedingung hierbei ist, — die absolute Trockenheit der Gefässe und Reagentien vorausgesetzt, — die Regulirung des Processes derart, dass möglichst viel m-Bromtoluol in die Reaction gezogen wird, d. h. dass nicht das Propylbromid allein mit Natrium sich umsetzt.

Man erreicht dies sowohl dadurch, dass die Temperatur durch fortwährend zu erneuernde Kältemischung möglichst niedrig gehalten und die Reaction durch Zusatz von mehr wasserfreiem Aether in ihrem Verlauf gemässigt wird, als auch dadurch, dass man das Propylbromid und das metallische Natrium portionsweise in grösseren Zeitintervallen zugiebt.

Auch die Anwendung eines grossen Ueberschusses an Propylbromid und metallischem Natrium ist zur Erzielung einer günstigen Ausbeute wesentliches Erforderniss und so empfiehlt es sich, auf 100 Grm. m-Bromtoluol etwa die gleiche Menge Propylbromid und 50 Grm. metallisches Natrium zu verwenden.

Man erzielt auf diese Weise 67% der theoretischen Ausbeute an reinem m-Cymol.

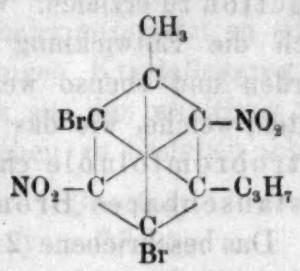
(4—6) Dibrom-m-cymol:



Man erhält diese Verbindung in guter Ausbeute durch directe Einwirkung von 2 Mol. Brom auf m-Cymol bei Gegenwart von Eisenfeile als Halogenüberträger bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch unter Ausschluss des directen Sonnenlichtes. — Die durch Destillation über Kali gereinigte Verbindung ist eine schwere, ölige, farblose, lichtbrechende Flüssigkeit. Sie siedet bei 281°—283° (uncorr.) und wird bei —20° noch nicht fest. — Ausbeute: 60% der theoretischen.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2$:	Gefunden:
C	41,1	41,15 %
H	4,1	4,27 „
Br	54,8	54,63 „.

(2—5) Dinitro (4—6) dibrom-m-cymol:



Zur Nitrirung des Dibrom-m-cymols wendet man eine Mischung von zwei Theilen Schwefelsäurehydrat und einem Theil rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) an, indem man in 15 Theile dieses gut gekühlten Gemisches einen Theil Dibromcymol auf einmal einträgt und, während man noch einige Zeit umschüttelt, für gute Kühlung sorgt. — Wenn die nach kurzer Zeit eingetretene Ausscheidung eines klumpigen, weichen Niederschlages sich nicht mehr fortsetzt, giesst man die Reactionsmasse in Eiswasser und reinigt das Produkt durch wiederholtes Umkrystallisiren anfangs aus Alkohol, später zweckmässig aus Petroläther. Neben einer geringen Menge anderer, zum Theil verharzter Substanzen erhält man als Hauptprodukt die

Dinitroverbindung: $\overset{1.}{C}H_3 . \overset{3.}{C_3}H_7 . \overset{4.\,6.}{C_6}Br_2 . (\overset{2.\;5.}{N}O_2)_2$, in langen, farblosen, feinen Nadeln, die bei 140°—141° (uncorr.) schmelzen. Dieselben sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich und sublimiren zu farblosen, glasglänzenden, durchsichtigen Nadeln.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_4$:	Gefunden:
C	31,4	31,8 %
H	2,6	2,6 „
N	7,4	8,0 „.

Es sei hierbei sogleich hervorgehoben, dass die Nitrirung des Dibrom-m-cymols unter den verschiedensten Umständen, namentlich unter denjenigen Bedingungen vielfach wiederholt wurde, unter denen aus dem Dibromderivat des p-Isocymols[1]) (aus Campher), wie früher beschrieben, der

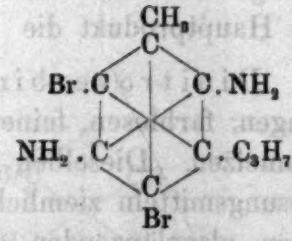
[1]) Claus, dies. Journ. [2] 37, 14.

Isopropylrest wegoxydirt, durch die Nitrogruppe ersetzt wird und nitrirte Dibromtoluole entstehen. Allein unter keinen Umständen gelang es, hier eine ähnliche Oxydationsreaction zu erzielen. Weder die Bildung von rothen Dämpfen, noch die Entwicklung von Kohlensäure konnte beobachtet werden und ebenso wenig wurden dabei jemals Produkte erhalten, welche, wie das die aus dem Camphercymol erhaltenen Nitrobromtoluole charakterisirt, ein gegen den Anilinrest austauschbares Bromatom enthielten.

Das beschriebene (2—5)Dinitro(4—6)dibrom-m-cymol enthält nicht ein bewegliches Bromatom, und auf diesen Punkt werden wir weiter unten noch einmal im Allgemeinen zurückkommen.

Auch ein Mononitroderivat des (4—6)Bibrom-m-cymols darzustellen, ist uns bis jetzt nicht gelungen, und überhaupt lässt sich das Resultat aller Abänderungen, welche gegenüber der oben gegebenen Vorschrift für das Nitriren versucht wurden, dahin zusammenfassen, dass — soweit nicht die Dibromverbindung unangegriffen blieb, oder in das Dinitroderivat übergeführt wurde — nichts anderes als Verharzung erzielt wurde.

(2—5)Diamido(4—6)dibrom-m-cymol:



Für die Gewinnung dieses Diamines ist dem oben Gesagten, welches zum Theil den bei der Darstellung dieser Verbindung gemachten Erfahrungen abstrahirt ist, vielleicht noch hinzuzufügen, dass auf 4 Grm. der Dinitroverbindung 300 Grm. Alkohol für die Reductionslösung zu verwenden sind und dass zur Beendigung der Reduction etwa 15 Stunden im Ganzen gekocht werden muss. Nachher lässt man die alkoholische Lösung auch besser bei niedrigerer Temperatur langsam verdunsten und dampft nicht ein, da das Zinnchloriddoppelsalz leicht verharzt: Im Uebrigen verfährt man wie oben angegeben.

Das Diamin: $\overset{1.}{C}H_3 . \overset{3.}{C_3}H_7 . \overset{4.\,6.}{C_6}Br_2 . (\overset{2.\,5.}{N}H_2)_2$, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform etc. dagegen leicht löslich und krystallisirt in kleinen, farblosen Nädelchen, die bei 95° (uncorr.) schmelzen. Es sublimirt unzersetzt zu silberglänzenden Blättchen oder blattförmigen Krystallaggregaten, während die Fällung durch Ammoniak aus den wässrigen Salzlösungen aus mikroskopischen Nädelchen zu bestehen scheint.

	Gefunden:	Berechnet:
N	8,7	8,8 %.

Das salzsaure Salz wird auf die beschriebene Weise, aus der ätherischen Lösung des Diamins durch Chlorwasserstoffgas, als ein krystallinischer, meist röthlich bis rosaroth gefärbter Niederschlag erhalten. Im reinen Zustand ist das Salz schneeweiss, so erhält man es aus der vorsichtigen Reduction durch Eisenpulver. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich; einen nachweisbaren Schmelzpunkt hat es nicht und beginnt beim Erhitzen gegen 200° sich zu schwärzen.

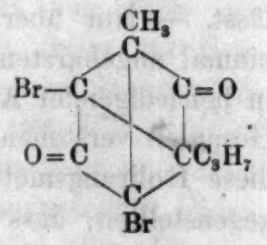
Das Platindoppelsalz:

$[\overset{1.}{C}H_3 . \overset{3.}{C_3}H_7 . \overset{4.\,6.}{C_6}Br_2 . (\overset{2.\,5.}{N}H_2)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$,

ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet kleine, undeutliche Krystalle, nach Farbe und Glanz der Goldbronce ähnlich.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,65	19,40 %.

(4—6) Dibrom (1—3) cymo (2—5)-chinon:



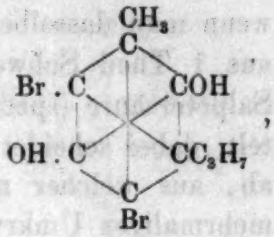
Dieses Chinon wird in nahezu quantitativer Ausbeute gebildet, wenn man das Diamido-dibrom-m-cymol in sauerer Lösung, — und zwar mit Chromsäure am besten in essigsaurer, oder mit salpetrigsaurem Natron in salzsaurer Lösung — oxydirt. Das sich als weiche, halbflüssige, gelbe

Masse ausscheidende Oxydationsprodukt isolirt man durch Aufnehmen in Aether und reducirt es in dieser ätherischen Lösung durch Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure zu dem entsprechenden Hydrochinon. — Durch Destillation mit Wasserdampf wird dieses Hydrochinon leicht rein in Form von schneeweissen Flocken erhalten, und aus ihm regenerirt man nun durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure[1]) das Chinon. Dieses hinterbleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Auflösung in vollkommen reinem Zustand zunächst als eine wachsweiche Masse von butterartiger Consistenz und sattgelber Farbe, die sich nach vollständiger Austrocknung im Exsiccator beim Stehen in niederer Temperatur in goldgelbe Krystallnadeln umwandelt. Dieselben sind in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig etc. recht leicht löslich und schmelzen bei 32° (uncorr.). — Durch Sublimation kann man das Chinon nicht reinigen, denn auch beim vorsichtigsten Erhitzen fliesst dasselbe als ölige Flüssigkeit an den Wandungen des Sublimationsgefässes herab und verwandelt sich bald in eine braune, verharzte, halbölige Masse, aus der günstigsten Falles nur noch ein kleiner Theil der reinen Verbindung krystallisirt wieder gewonnen werden kann. Ueberhaupt charakterisirt sich dieses Dibrom-m-cymochinon als eine ausserordentlich empfindliche Substanz, so dass die reinen Krystalle z. B. schon durch Destillation mit Wasserdampf wesentlich leiden und dabei als weiche, unverkennbar veränderte Masse auftreten, die nur zum kleinen Theil wieder reine Krystalle regeneriren lässt. — Nur über das Hydroderivat lässt sich aus einem einmal angeharzten Präparat das reine Chinon krystallisirt in befriedigender Ausbeute gewinnen, und man wird nach dem Gesagten verstehen, welche Schwierigkeiten sich anfangs, ehe diese Isolirungsmethode aufgefunden war, dem Nachweis entgegenstellten, dass die Bildung dieses Chinones aus dem Dinitrodibrom-m-cymol auf einfachen und glatten Umsetzungen beruht, welche einwandsfrei zur Ortsbestimmung berechtigen.

---

[1]) Diese Oxydation erfordert Erhitzen mit wässriger Chromsäurelösung zum Kochen.

Das (4—6) Dibrom (1—3) cymo- (2—5) hydrochinon:



ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, auch in heissem Wasser nur wenig, dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit Wasserdämpfen übergetrieben, bildet das Hydrochinon schneeweisse Flocken, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen; es sublimirt in derselben Form und krystallisirt am besten aus heissem Weingeist in feinen, farblosen Nadeln. Sein Schmelzpunkt ist 153°—154° (uncorr.).

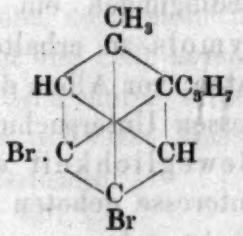
	Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2O_2$:	Gefunden:
Br	49,3	49,0 %.

(Claus und Raps.)

III. o-Cymol.

(4—5) Dibrom-o-cymol:

(Nach Untersuchungen von G. Raps.[1])



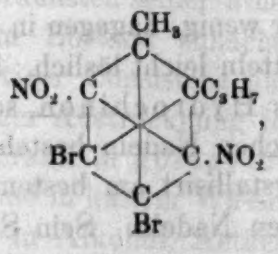
Man erhält diese Verbindung, indem man reines, bei 182° (uncorr.) siedendes o-Cymol[2]) nach Zugabe von Eisen als Halogenüberträger in der Kälte mit 2 Mol. Brom zur Umsetzung bringt. Nach beendigter Substitution wird das ziemlich dunkel gefärbte Reactionsprodukt zunächst mit Wasserdampf übergetrieben und dann der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Dibromderivat, welches das Hauptprodukt bildet, siedet bei 285° (uncorr.) und ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von angenehmen, aromatischem Geruch. — Die Nitrirung des Dibrom-o-cymols erfolgt leicht und glatt in der Kälte,

[1]) Georg Raps, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1890.
[2]) Claus u. Hansen, Ber. 13, 897.

wenn man dasselbe in das 4—5 fache Gewicht eines Gemisches aus 1 Theil Schwefelsäurehydrat und 3 Theilen rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) einträgt und einige Zeit schüttelt; dabei scheidet sich eine weiche, gelbe, plastische Masse ab, aus welcher nach dem Auswaschen mit Wasser durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in sehr tüchtiger Ausbeute das

(3—6) Dinitro (4—5) dibrom- (1—2) cymol:

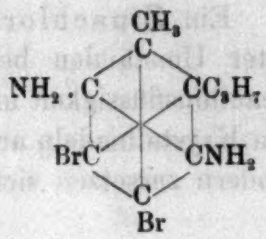


,

rein erhalten wird. In kaltem Alkohol ist dasselbe nur wenig löslich, in Wasser unlöslich; aus heissem Alkohol krystallisirt es in farblosen, kleinen Nadeln, welche bei 148° (uncorr.) schmelzen. — Versuche, durch Abänderung der Reactionsbedingungen ein anderes Nitroderivat des Dibrom-o-cymols zu erhalten, führten bisher nur zu negativen Resultaten; vor Allem die Darstellung eines Mononitroderivates, dessen Untersuchung in Beziehung auf die Frage nach der Beweglichkeit eines seiner Bromatome ein besonderes Interesse geboten haben würde, ist uns mit Sicherheit bislang nicht gelungen; und zweifellos scheint eine Einwirkung der Salpetersäure in der Art, wie beim Bibrom-p-isocymol, dass der Propylrest unter Bildung eines Nitroderivates des Dibromtoluols wegoxydirt wird, unter keinen Umständen zu erfolgen. — Gegen Alkalien ist das Dinitrodibrom-o-cymol beständig und in gleicher Weise kann es mit Anilin erhitzt werden, ohne eins seiner Bromatome mit demselben in Reaction treten zu lassen.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_4$:	Gefunden:
C	31,41	31,54 %
H	2,61	2,62 „
N	7,33	7,50 „.

(3—6) Diamido (4—5) dibrom- (1—2) cymol:



;

Aus der Dinitroverbindung entsteht dieses Diamin sowohl durch Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung, wie durch Zinkstaub oder durch molekulares Eisen nach den oben[1]) ausgeführten Vorschriften. Aus dem durch Fällen der ätherischen Lösung mit Salzsäuregas erhaltenen chlorwasserstoffsaurem Salz wird die Base im reinen Zustand durch Fällen mit Ammoniak erhalten. Der so dargestellte Niederschlag muss schnell filtrirt und getrocknet werden, und bildet dann eine schneeweisse, verfilzte, aus kleinen, glasglänzenden Nädelchen gebildete Krystallmasse. Durch Sublimation erhält man es bei vorsichtigem Erhitzen in einem schneeartigen Anflug kleiner Nädelchen. Beide Präparate schmelzen übereinstimmend bei 126° (uncorr.). — Im feuchten, und noch mehr im unreinen Zustand ist das Diamin gegen Licht und Luft ausserordentlich empfindlich und verwandelt sich unter diesen Umständen rasch in eine violett-braune bis schwarze Masse.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}Br_2N_2$:	Gefunden:
N	8,7	9,07 %.

Das salzsaure Salz bildet kleine, farblose Nadeln, die sich gern gelblich oder röthlich färben. Frisch dargestellt ist das Salz leicht löslich in Wasser, sogar hygroskopisch; nach scharfem Trocknen verliert es diese Eigenschaften und löst sich nur noch in heissem Wasser und unter Zusatz von Säure. Einen Schmelzpunkt hat das Salz nicht, sondern fängt beim Erhitzen gegen 200° an sich unter Schwärzung zu zersetzen.

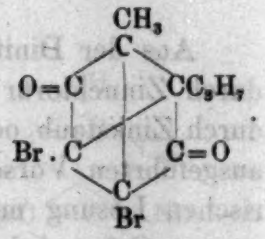
Das Platindoppelsalz erhält man am besten aus der heissen alkoholischen Lösung des Diamins durch Zusatz von saurer Platinchloridlösung. Beim Erkalten scheidet es sich in Form kleiner, gelber, metallglänzender Schüppchen aus.

---

[1]) S. 565.

Ein Zinnchloriddoppelsalz des Diamins scheidet sich unter Umständen bei der Darstellung des letzteren aus der Reactionsflüssigkeit in schönen, langen, farblosen, seideglänzenden Krystallnadeln aus. Auch sie zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich beim Erhitzen unter Bräunung.

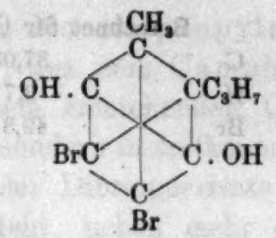
(4—5) Dibrom (1—2) cymo (3—6) chinon:



Sowohl aus dem Diamin, wie aus dem salzsauren Salz oder dem Zinndoppelsalz wird durch Chromsäure ebenso wie durch Salpetrigsäure unter den geeigneten Umständen leicht das Chinon gebildet, so zwar, dass man bei den Versuchen mit sehr bescheidenen Mengen schon den charakteristischen Geruch des Chinons deutlich und unverkennbar wahrnimmt, allein in ganz gleicher Weise, wie bei dem analogen Derivat des m-Cymols, ist auch für dieses Chinon seine Isolirung aus der Reactionsflüssigkeit mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. — Auch hier hat erst das sofortige Ueberführen des Rohchinons in die Hydroverbindung und das Reinigen des Präparates in dieser Form zum Ziel geführt und es gestattet, die zum Nachweis der glatten Chinonbildung nöthigen Mengen der Verbindung in Substanz zu fixiren.

Das reine Dibrom-o-cymochinon, wie man es aus dem gereinigten Hydrochinon durch Oxydation mit Chromsäure und Aufnehmen in Aether erhält, hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als ein sattgelbes Oel, das erst in der Kälte zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle schmelzen nach dem Abpressen zwischen Papier bei 40° (uncorr.) und dieser Schmelzpunkt wird auch nach dem Umkrystallisiren kein anderer. Beim Versuch, die Krystalle zu sublimiren, fliesst die Substanz als Oel an den Wandungen des Sublimationsaufsatzes herab und erleidet dabei unter Braunfärbung bald Verharzung.

(4—5)Dibrom(1—2)cymo(3—6)-Hydrochinon:



Diese Verbindung entsteht aus dem zugehörigen Chinon leicht durch Reduction sowohl mit wässriger Schwefligsäure, wie mit Zinnchlorür und Salzsäure. Beim Destilliren mit Wasserdampf geht das Hydrochinon leicht über und sammelt sich in der Vorlage in Form kleiner, leichter, flockiger Aggregate, die aus schneeweissen, kleinen Krystallnädelchen gebildet sind. Beim Sublimiren bildet es kleine, federfahnenähnliche, ebenfalls aus glasglänzenden Nädelchen bestehende, lockere Aggregate. — Das Hydrochinon schmilzt bei 131° (uncorr.). Es ist in kaltem Wasser unlöslich, merklich löslich in heissem Wasser und leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Die Oxydation mit Chromsäure zu dem Chinon erfolgt nicht in der Kälte; und diese Eigenschaft theilt dieses Hydrochinon mit dem von Herfeldt untersuchten und im Vorhergehenden beschriebenen[1]) Dibrom-m-cymohydrochinon, ebenso wie mit dem von dem gleichen Forscher dargestellten und im Folgenden beschriebenen isomeren Derivat des p-Cymols. Zur Oxydation aller dreier Hydrochinone behufs Ueberführung in die Chinone ist einige Zeit anhaltendes Kochen mit Chromsäurelösung nöthig. — Uebrigens werden auch andere, am aromatischen Kern halogenisirte Hydrochinone nach unserer Erfahrung[2]) schwerer — wenn auch nicht in dem Grade schwerer, wie diese 3 Cymochinone — durch Chromsäure zu den Chinonen oxydirt, als wie dies für das einfache Hydrochinon statthat.

Die Analyse des Dibrom-o-cymohydrochinons ergab folgende Zahlen:

[1]) S. 573.

[2]) Diese Bemerkung gilt für Dichlortoluchinon, Trichlortoluchinon, Monobromcymochinon etc., kurz für eine Anzahl Halogenchinone, die zugleich Alkylreste am Benzolkern gebunden haben.

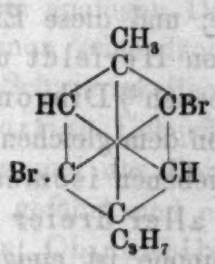
	Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2O_2$:	Gefunden:
C	37,03	37,2 %
H	3,7	3,9 „
Br	49,3	49,3 „.

IV. p-Cymol.

(Nach Untersuchungen von Eb. Herfeldt.)

Die Synthese des p-Cymols aus p-Bromtoluol und Normalpropylbromid nach der Fittig'schen Methode ist kürzlich von Widmann wieder im einzelnen beschrieben. Wir beziehen uns auf die oben[1]) von uns für die Darstellung des m-Cymols gegebene Vorschrift mit der Bemerkung, dass auch bei der Synthese des p-Cymols 67 % der theoretischen Ausbeute erhalten werden, wenn man nach den von uns a. a. O. betonten Gesichtspunkten verfährt. Die Synthese der p-Verbindung verläuft unter sonst gleichen Bedingungen nur etwas langsamer, als die des m-Cymols.

(2—5) Bibrom-p-cymol:

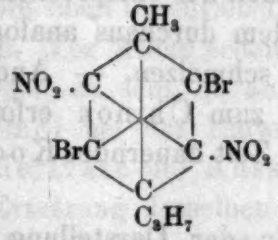


Die Darstellung dieses Dibromderivates erfolgt genau nach der früher für die Bibromirung des Camphercymols, oder im Vorstehenden für die des m-Cymols und des o-Cymols gegebenen Vorschrift. — Das erhaltene Produkt ist nach dem Reinigen durch Destillation über Kali und nach der Rectification ein schweres, farbloses, lichtbrechendes Oel, welches bei 283°—284° (uncorr.) siedet und sich also schon durch diesen um etwa 10° höher liegenden Siedepunkt wesentlich und charakteristisch von dem analogen Derivat des Camphercymols unterscheidet. — Noch prägnanter tritt dieser Unterschied der beiden isomeren Dibrom-p-cymole

[1]) S. 568.

beim Nitriren hervor. Aus der, den Normalpropylrest enthaltenden Verbindung wird von den, aus dem Camphercymol bei der gleichen Reaction stets entstehenden Oxydationsprodukten[1]) keine Spur gebildet, sondern in vollkommner Analogie mit den Nitrirungsprocessen der Dibromderivate des o-Cymols und des m-Cymols entsteht, neben mehr oder weniger weitgehender Verharzung, nur ein wesentliches Hauptprodukt, nämlich das

(3—6)Dinitro(2—5)dibrom-p-cymol:



Diese Dinitroverbindung krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Nadeln, welche bei 156°—157° (uncorr.) schmelzen, sich also auch wieder von dem entsprechenden Derivat des Camphercymols durch ihren um 7° höher liegenden Schmelzpunkt unterscheiden.

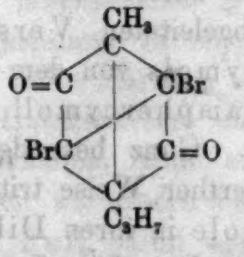
Durch Reduction erhält man, ganz analog den bei den Isomeren beschriebenen Processen, aus der Dinitroverbindung das

(3—6)Diamido(2—5)dibrom-p-cymol:

$$\overset{1.}{CH_3}.\overset{4.}{C_3H_7}.C_6\overset{2.\ 5.}{Br_2}.(\overset{3.\ 6.}{NH_2}),$$

in Form kleiner, weisser Krystallnädelchen, deren Schmelzpunkt bei 120°—121° (uncorr.) liegt. Und aus diesem Diamin endlich entsteht durch Oxydation mit Chromsäure, wie mit Salpetrigsäure das

(2—5)Dibrom(1—4)cymo(3—6)chinon:



Dieses Chinon wird ebenfalls nach der wiederholt beschriebenen Methode über die Hydroverbindung gereinigt. Es

[1]) Nitrobibromtoluol und Dinitrobromtoluol: vergl. dies. Journ. [2] 37, 15 ff.

krystallisirt in intensiv gelben Nadeln, die unverkennbar beständiger und weniger zerfliesslich sind, als die Krystalle der isomeren Derivate des m-Cymols und des o-Cymols. — Der Schmelzpunkt des Dibrom-p-cymochinons ist 30° (uncorr.).

Das entsprechende Dibrom-p-cymohydrochinon entsteht leicht durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure aus dem Chinon. Es bildet kleine, farblose Krystallnadeln, die denen der entsprechenden o- und m-Verbindungen sich in Allem durchaus analog verhalten und bei 138°—139° (uncorr.) schmelzen. — Auch die Oxydation dieses Hydrochinons zum Chinon erfordert, wie schon hervorgehoben ist, einige Zeit dauerndes Kochen mit wässriger Chromsäurelösung.

Zu der Darstellung der im letzten Abschnitt kurz beschriebenen Derivate des synthetischen p-Cymols wurden wir veranlasst durch die ganz auffallenden Unterschiede, welche wir einerseits für die Dibromderivate der synthetisch mit Normalpropylbromid dargestellten (o- und m-) Cymole in ihrem Verhalten bei der Nitrirung, und andererseits für die aus ihnen sich ableitenden Chinone in ihren Eigenschaften gegenüber den entsprechenden Derivaten des Camphercymols gefunden hatten. Unsere bei den Untersuchungen des synthetischen, den normalen Propylrest enthaltenden p-Cymols erhaltenen Resultate liefern wohl in der unverkennbarsten Weise den Beweis für die Zusammengehörigkeit der drei synthetischen (Normalpropyl-)Cymole und lassen andererseits ebenso wenig einen Zweifel an der zuerst von Widmann[1]) kürzlich aus anderen Reactionen abgeleiteten Verschiedenheit dieses synthetischen p-Cymols von dem aus dem Campher derivirenden, sogenannten Camphercymol!

Ganz besonders prägnant und in besonders bemerkenswerther Weise tritt dieser Unterschied der beiden p-Cymole in ihren Dibromchinonen hervor.

Das betreffende Chinon des Camphercymols bildet solide, feste Krystalle in Form prismatischer Säulen, die bei 74° schmelzen, nur schwierig durch Schwefligsäure

[1]) Ber. 24, 439.

oder Zinnchlorür reducirt werden und dabei ein um 10° niedriger, bei 64° schmelzendes Hydrochinon bilden, während das entsprechende Dibromchinon des p-Cymols eine schon bei 30° schmelzende Substanz ist, deren Reduction verhältnissmässig leicht erfolgt, und die dabei ein um mehr als 100° höher, bei 139° schmelzendes Hydrochinon bildet.

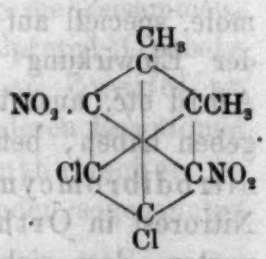
Wir hoffen, mit der Zeit in der Lage zu sein, auch vom m-Isocymol und vom o-Isocymol die entsprechenden Derivate, wie sie für die andern 4 Cymole oben beschrieben sind, darstellen und untersuchen zu können. Vor Allem scheint uns die Frage von hervorragendem Interesse zu sein, ob auch für das o-Isocymol und das m-Isocymol bei der Einwirkung von Salpetersäure auf ihre Dibromderivate die Ausscheidung des Propylrestes und die Ersetzung desselben durch eine Nitrogruppe erfolgen wird, oder ob diese merkwürdige Reaction nur für den Isopropylrest in Parastellung zum Methyl gilt, wie ja unsere Untersuchungen mit aller Bestimmtheit gezeigt haben, dass dieselbe für keines der den Normalpropylrest enthaltenden Cymole eintritt, also sicher nur für den Isopropylrest zum Effect gelangen kann.

Uebrigens ist in den beschriebenen Untersuchungen noch eine Beobachtung wiederholt zur Bemerkung gebracht, deren weitere Verfolgung wir für eine neue Versuchsreihe in Aussicht genommen haben. Es bezieht sich diese Beobachtung auf die Dinitrodibromderivate der vier bearbeiteten Cymole, speciell auf die Unfähigkeit derselben, ihr Halogen unter der Einwirkung basischer Reagentien gegen Hydroxyl, Amid etc. auszutauschen. — Wie die Ortsbestimmungen ergeben haben, befindet sich in allen vier besprochenen Dinitrodibromcymolen jedes Bromatom jedesmal zu einem Nitrorest in Orthobeziehung; und man sollte hiernach erwarten, dass sich infolge dessen für die Halogenatome eine gewisse Beweglichkeit zur Umsetzung mit Akalien, Anilin etc. geltend machen müsste. — Dies ist nun aber, wie unsere Versuche zweifellos gelehrt haben, nicht der Fall. Und wenn man sich nach der Ursache umsieht, aus welcher der lockernde Einfluss, den orthoständige Nitrogruppen sonst gemeiniglich auf die Umsetzungsfähigkeit der ihnen benachbarten Halogenatome ausüben, in diesen Fällen nicht zur Geltung kommt,

resp. wieder aufgehoben wird, so legt die genauere Betrachtung der gegebenen Constitutionsformeln auch hierfür sogleich eine recht plausibel erscheinende Vermuthung nahe. Wie man sieht, steht nämlich übereinstimmend in allen vier Dinitrobromverbindungen jedesmal die zweite Nitrogruppe zu den Bromatomen in Metastellung; und darin dürfte man eventuell die Erklärung für die Wirkungslosigkeit des ersten orthoständigen Nitrorestes suchen. Allerdings lassen sich für die einzelnen speciellen Fälle auch noch andere Verhältnisse als Ursachen für das Ausbleiben des Einflusses der orthoständigen Nitrogruppen auf die Reactionsbeweglichkeit der Bromatome anführen, — wie z. B. in dem Dinitrodibrom-m-cymol der Umstand, dass dieselbe Nitrogruppe orthoständig zwischen beiden Bromatomen steht; oder in andern Fällen die specielle Beziehung der Nitrogruppe, resp. des orthoständigen Bromatomes zu dem einen oder andern Alkylrest, oder der beiden Bromatome zu einander u. a. m. Daher erscheint es uns von Interesse, dieser Frage im Einzelnen und in einfacheren Fällen, in denen zunächst nur eine Nitrogruppe im Spiele ist, näherzutreten. Und diesen Zweck hatten wir auch vor Augen, als wir der Darstellung und Gewinnung von Mononitroderivaten der Bibromcymole unsere besondere Aufmerksamkeit widmeten.

V. o-Xylol.

(3—6)Dinitro(4—5)dichlor-o-xylol:



(Nach Untersuchungen von W. Berkefeld.)

Zur Nitrirung des bei 227° siedenden, beim directen Chloriren des o-Xylols sich bildenden Dichlorxylols[1]) wird dasselbe in der Kälte mit dem vierfachen Gewicht Schwefelsäure gemischt und unter Umschütteln mit fünf Gewichts-

[1]) Claus und Kautz: Ber. 18, 1368. — Vergl. dies. Journ. [2] 43, 252 ff.

theilen rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) nach und nach versetzt. Dabei scheidet sich noch in der Kälte ein gelblich-weisser, grobkörniger Niederschlag ab, der aber ein Gemenge von Mononitro- und Dinitro-Produkt repräsentirt. Um die letztere Verbindung rein zu erhalten, erhitzt man die Reactionsmasse einige Zeit auf freier Flamme zum Sieden.

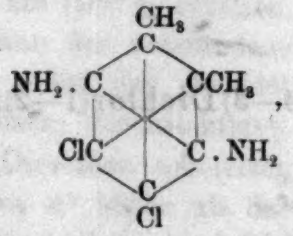
Aus Alkohol krystallisirt das Dinitrodibrom-o-xylol in kleinen, vollkommen farblosen, durchsichtigen Nadeln, die bei 155° (uncorr.) schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen[1]) sublimirt es zu federfahnenähnlichen Aggregaten, die aus farblosen, glänzenden Nädelchen bestehen.

	Berechnet für $C_8H_6Br_2N_2O_4$:	Gefunden:
C	36,8	36,2 %
H	2,3	2,8 „
N	10,5	11,3 „.

Um die glatte Reduction der Dinitroverbindung in das Diamin zu erzielen, muss eine bedeutende Menge Alkohol zur Herstellung einer reichlich verdünnten Lösung angewendet werden: Giebt man dann die berechnete Menge Zinnchlorür und concentrirte Salzsäure, ersteres nach und nach in kleinen Portionen zu, so beginnt die Reaction von selbst, indem sich die Flüssigkeit erwärmt und eine dunkel gelbbraune Farbe annimmt. Jedoch erfolgt unter diesen Umständen die Reduction zum Diamin nur unvollständig, und um dieses als alleiniges Produkt zn erhalten, muss man die ganze Reactionsmasse noch 10—12 Stunden lang auf dem Dampfbad zum Sieden erhitzen.

Zur Isolirung des

(3—6)Diamido(4—5)dichlor-(1—3)xylols:



[1]) Auch dieses Dinitrodichlorxylol verbreitet beim Sublimiren, ebenso wie die sämmtlichen beschriebenen Dinitrodibromverbindungen, einen intensiven Moschusgeruch.

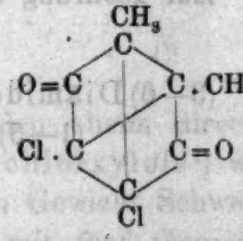
wird die Reactionsflüssigkeit durch Eindampfen auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit, sodann mit viel Wasser verdünnt und mit Alkali im Ueberschuss versetzt. Führt man diese Operation vorsichtig unter Vermeidung von Erhitzen aus, so gewinnt man das Diamin rein und in vollständig farblosen Krystallen dadurch, dass man den durch das Alkali erzeugten Niederschlag mit Aether ausschüttelt, die gereinigte ätherische Lösung eindunstet und den Rückstand aus derselben der Sublimation unterwirft. — Man erhält so die Base in schneeweissen, feinen, meist zu federartigen Formen zusammengelagerten Nadeln, die bei 176° (uncorr.) schmelzen. Im feuchten Zustand ist die Base, namentlich wenn noch nicht ganz rein, ziemlich empfindlich gegen Licht und Luft und färbt sich unter Umständen bald röthlich bis braun. Im reinen, trocknen Zustand dagegen hält sie sich lange weiss und unverändert.

	Berechnet für $C_9H_{10}Cl_2N_2$:	Gefunden:
C	46,8	46,2 %
H	4,8	5,0 „
N	13,6	13,1 „.

Die eingehendere Beschreibung des Diamins, sowie seiner Salze wird Herr Berkefeld an anderem Orte geben; hier sei noch erwähnt, dass man durch Einwirkung von Schwefelammonium aus der Dinitroverbindung leicht das intermediäre (3) Nitro (6) amido (4—5) dichlor (1—2) xylol in Gestalt einer in schönen gelben Nadeln krystallisirenden Substanz erhält, welche, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, bei 54° (uncorr.) schmilzt. Auch über diese Verbindung bleiben die näheren Angaben vorbehalten.

Zur Darstellung des

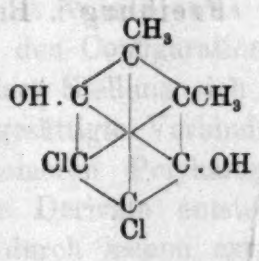
(4—5) Dichlor (1—2) xylo (3—6) chinon:



wird das Diamin mit einem möglichst geringen Ueberschuss von reiner krystallisirter Chromsäure, beide in Essigsäurelösung, in der Kälte behandelt. Den durch Verdünnen mit Wasser

ausgeschiedenen, gelbroth bis rothbraun gefärbten Niederschlag, der je nachdem bald mehr pulverförmig, bald mehr von harziger Consistenz ist, reinigt man am besten durch Sublimation. — Wird dieselbe vorsichtig und langsam ausgeführt, so bildet das Chinon charakteristische, ausserordentlich dünne, blassgelbe, glänzende Blättchen, die in dichterer Masse intensiv gelbe Farbe zeigen. In Alkohol ist das Chinon sehr leicht löslich und wird aus dieser Lösung auch bei langsamem Eindunsten im Exsiccator nicht in deutlichen Krystallen, sondern mehr in Form von dickeren randartigen Ansätzen oder dendritenartigen Gebilden von gelbbrauner Farbe erhalten, die aber ebenfalls zu den hellgelben, dünnen Blättchen sublimiren. Der Schmelzpunkt des Chinons ist 159° (uncorr.). Schon Spuren desselben entwickeln beim Erhitzen unverkennbar den charakteristischen Chinongeruch.

(4—5) Dichlor (1—2) xylo (3—6)-hydrochinon:



Die Reduction des Chinons zu der Hydroverbindung gelingt im Ganzen nur auffallend schwer. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure ist die Reaction nicht zu erhalten, und für die Einwirkung von Schwefligsäure ist es nöthig, eine concentrirte, wässrige Lösung dieser Säure im geschlossenen Rohr mit dem Dichloro-xylochinon einige Zeit im Dampfbad auf 100° zu erhitzen. Bei genügender Menge Flüssigkeit ist dann das entstandene Hydrochinon in der Hitze vollständig gelöst und scheidet sich beim Erkalten in prachtvollen, farblosen, durchsichtigen, glänzenden, langen Krystallnadeln ab. Dieselben schmelzen bei 163°—164° (uncorr.) — also nur etwa 4° höher als das Chinon —, sind in Alkohol, Chloroform, Aether etc. leicht löslich und krystallisiren aus diesen Lösungen, ebenso wie auch bei der Sublimation, wieder in denselben Formen glänzender Nadeln und Säulchen.

	Berechnet für $C_8H_6Cl_2O_2$:	Gefunden:
C	46,3	46,6 %
H	3,8	4,3 „
Cl	34,3	34,0 „.

Die Oxydation des Hydrochinons zu Chinon geht durch wässrige Chromsäurelösung in der Kälte nur sehr langsam und auch beim Kochen nur für das gepulverte Hydrochinon schneller vor sich. Kocht man die ganzen, säulenförmigen Krystalle desselben mit der Chromsäurelösung, so nehmen sie oberflächlich bald eine rothe Farbe an, behalten aber auffallend lange ihre Form und gehen erst dann vollständig in das Chinon über, wenn sie zum Zerfallen zu Pulver gebracht werden. — Löst man das Hydrochinon in Eisessig und behandelt dann mit wässriger Chromsäure, so tritt die Farbenänderung und der Geruch von Chinon sofort auf.

Freiburg i. Br., im Mai 1891.

Untersuchungen über Alloisomerie.

I.

Zur Kenntniss der Halogenentziehung bei organischen α-β-Halogensäureäthern;

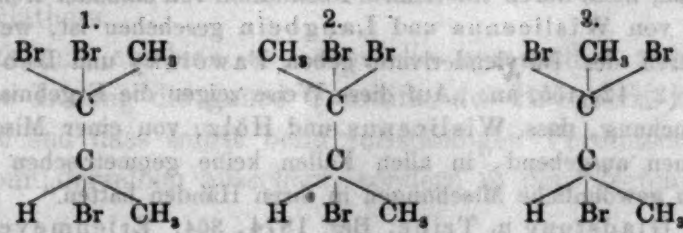
von

A. Michael und O. Schulthess.

J. Wislicenus hat in seinen bekannten Untersuchungen „zur Bestimmung der räumlichen Atomlagerung“ die Halogenentziehung mittelst Zinks aus mehrfach substituirten Bromalkylen zur Stütze der van t'Hoff-Wislicenus'schen Hypothese, sowie zur Darstellung von neuen nach seinen Anschauungen vorauszusehenden geometrisch-isomeren Verbindungen, benutzt. Bei diesen Versuchen ist Wislicenus von der Annahme ausgegangen, dass nur in den Configurationen, worin die Halogene in „plansymmetrischer“ Stellung sich befinden, durch Halogenentziehung eine ungesättigte Verbindung entstehe; sowie, dass aus zwei alloisomeren Polyhalogenverbindungen wirklich zwei ungesättigte Derivate entstehen würden.[1]) Wislicenus hat allerdings durch keinen experimentellen Versuch einen Beweis für eine derartige Annahme gebracht, vielleicht weil er für eine so einfache Folgerung der van t'Hoff-Wislicenus'schen Hypothese eine thatsächliche Bestätigung für unnöthig hielt; aber wie dogmatisch diese Annahme ist, wird aus den unten beschriebenen Versuchen klar hervorgehen.

---

[1]) Ann. Chem. **248**, 324 u. **250**, 226. — „Von den drei Configurationen des Tribrombutans:



ist jedenfalls die zuerst entstehende (1) die weitaus am wenigsten begünstigte; (3) führte überhaupt nicht wieder zu einem Monobrompseudobutylen, während (2) die zu suchende Verbindung liefern würde.“

Da eine experimentelle Entscheidung dieser Frage bei der Untersuchung von Halogenalkylen mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist[1]), und da Halogenwasserstoffbildung bei unseren Versuchen ausgeschlossen werden musste, sind wir von den Aethern der α-β-Halogensäuren ausgegangen, ein Gebiet, welches auch für sich einiges Interesse beansprucht, da die Halogenentziehung bei dieser Klasse von Verbindungen zum Theil unrichtig gedeutet worden ist.

Obwohl bei den Halogenalkylen durch mehrere Beispiele der Beweis erbracht worden ist, dass die Halogenentziehung mittelst Zinks ohne Wasserstoffbildung mit Leichtigkeit bewirkt werden kann[2]), hat man die nahe liegende Folgerung nicht gemacht, dass der nämliche Vorgang bei der Reduction von α-β-Dihalogensäureäthern stattfindet.

Caspary und Tollens[3]), welche verschiedene α-β-Dibrompropionsäureäther in die entsprechenden Akrylsäureäther überführten, haben Zink und Schwefelsäure angewandt, und nicht untersucht, ob die Reaction von dem Metall allein bewirkt wird. Claus[4]) hat allerdings die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Dibrombernsteinsäureäther mit Bromäthyl untersucht, in der Hoffnung, Diäthylbernsteinsäureäther zu erhalten, fand aber, dass eine heftige Reaction stattfand ohne Mitwirkung des Bromäthyls, und glaubte die Bildung von zinkhaltigen Produkten, welche von Wasserdampf glatt in Fumarsäureäther zersetzt werden, beobachtet zu haben. Wir werden weiter unten den Beweis bringen, dass diese Deutung nicht richtig ist.

---

[1]) Fittig, Ann. 259, 28: „Auch die Reindarstellung der Isomeren α-Chlor- und α-Brompropylene scheint mir sehr wünschenswerth, denn dass man isomere Verbindungen, deren Siedepunkt nur um 2,5°, resp. 4° differiren, nicht durch fractionirte Destillation von einander trennen kann, wie es von Wislicenus und Langbein geschehen ist, weiss jeder.“ In Betreff der Butylenderivate geben Faworsky und Debout, dies. Journ. [2] 42, 155, an: „Auf diese Weise zeigen die Ergebnisse unserer Untersuchung, dass Wislicenus und Hölz, von einer Mischung von Butylenen ausgehend, in allen Fällen keine geometrischen Isomeren, sondern gewöhnliche Mischungen in ihren Händen hatten.“

[2]) Gladstone u. Tribe, Ber. 1874, 364; Erlenmeyer, Lehrb. d. organ. Chem. 1, 425.

[3]) Ann. Chem. 167, 247.

[4]) Ber. 1882, 1847.

Die Halogenentziehung aus freien Halogensäuren mittelst Kaliumjodides und Kupfers oder Kaliumjodides allein ist schon eingehender studirt worden; es konnten aber solche Versuche nicht unserem Zwecke dienen, da die beiden Reactionen meistens bei höherer Temperatur stattfinden, und man sogar bei Gegenwart von Metallen die vorübergehende Existenz von Jod annehmen könnte.[1])

Einwirkung von Zink auf α-β-Dibrompropionsäureäther.

Löst man α-β-Dibrompropionsäureäther in Alkohol und fügt dann das Doppelte der berechneten Menge Zinkspähne hinzu, so erwärmt sich das Gemisch bis zum Sieden des Alkohols und nach kurzer Zeit ist die Reaction, wobei die ganze Menge des Broms sich mit dem Zink zu Zinkbromid verbindet, beendigt. Durch Zusatz von Wasser zu dem Produkt und Destillation geht zuerst der Akrylsäureäther mit etwas Weingeist gemengt über, aber trotzdem der Aether erst bei 102° siedet, lässt er sich nur äusserst schwierig von den letzten Spuren Alkohol befreien.

Wir haben alsdann versucht, Aether anstatt Alkohol als Lösungsmittel anzuwenden, und fanden, dass auch in diesem Fall die Reaction auf gleiche Weise verläuft, und durch Kühlung beliebig reguliert werden kann. Der erhaltenen ätherischen Lösung, die absolut neutral reagirt, wird durch mehrfaches Schütteln mit wenig Wasser das Zinkbromid entzogen, der Aether verdunstet und das Produkt einer fractionirten Destillation unterworfen. Man erhält auf diese Weise eine gute Ausbeute des von Caspary und Tollens beschriebenen Akrylsäureäthyläthers.

Auffallend erschien es, dass die unmittelbar erhaltene ätherische Lösung die ganze Quantität des Bromzinks in Lösung hält und dass selbst beim vollständigen Verdunsten sich keine Spur derselben ausschied, sondern in dem vorhandenen

---

[1]) Swarts Jahresberichte 1865, 392; Z. Ch. 1868, 259; Sarnow, Ann. 164, 93; Wasserschmidt, Ann. 208, 101; Erlenmeyer und Müller, Ber. 1882, 49; Pagenstecher, Ann. Chem. 195, 127.

Akrylsäureäther gelöst, als Syrup, hinterblieb. Der Luft ausgesetzt, nimmt diese Masse rasch Wasser auf; im Exsiccator dagegen scheidet sich das Bromzink, durch allmähliche Verflüchtigung des Akrylsäureäthers, in diamantglänzenden, kleinen Oktaëdern aus. Durch Versuche haben wir constatiren können, dass in der That das Zinkbromid mit Leichtigkeit in Akrylsäureäther aufgelöst wird. Wir haben noch die bemerkenswerthe Thatsache bei dieser Reaction beobachtet, dass Zink auf eine Lösung von α-β-Dibrompropionsäureäther in absolutem Aether bei gewöhnlicher Temperatur ganz ohne Wirkung ist, aber sobald man selbst eine sehr kleine Menge Wasser zusetzt, fängt die Einwirkung an.

Einwirkung von Zink auf α-β-Dibrombuttersäureäther.

Dieser Aether wurde dargestellt durch Sättigen der alkoholischen Lösung der bei 87° schmelzenden Dibrombuttersäure mit Salzsäure und bildete, nach der gewöhnlichen Weise gewonnen, ein in Wasser unlösliches Oel, das ganz ohne Zersetzung bei 110,5°—111° bei 21 Mm. (Oelbad 130°) siedet.

Dieser Aether wurde in ätherischer Lösung mit Zinkspähnen behandelt, und nach der bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Reaction gewinnt man durch Destillation ein Produkt, welches zwischen 138°—143° siedet und gewöhnlicher Krotonsäureäther ist. Wir haben diesen Aether mit wässriger Kalilösung verseift, und erhielten die Krotonsäure vom Schmelzp. 72° aus dem Reactionsprodukt. Das Vorkommen von Allokrotonsäure haben wir nicht constatiren können.[1])

Einwirkung von Zink auf die Dibrombernsteinsäureäther.

Wie oben erwähnt wurde, hat Claus[2]) Zink auf eine Lösung von Dibrombernsteinsäureäther in Bromäthyl einwirken lassen, und erhielt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen gelb gefärbten Syrup, welcher nach Claus ein Gemisch von den folgenden Verbindungen sein solle:

---

[1]) Wir haben ebenfalls den Aethyläther der Allodichlorbuttersäure dargestellt, und werden später über die Reduction desselben berichten.

[1]) Ber. 1882, 1847.

$$\begin{array}{l} CHZnBr-COOC_2H_5 \\ | \\ CHBr-COOC_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CHZnBr-COOC_2H_5 \\ | \\ CHZnBr-COOC_2H_5. \end{array}$$

Die Ansicht von Claus stützte sich auf Brom- und Zinkbestimmungen in dem Syrup, welche beim Brom zwischen 16 % und 36 %, und beim Zink zwischen 12 % — 17 % schwankten. Es wurde weiter gefunden, dass der Syrup mit Wasserdampf behandelt den Fumarsäureäther quantitativ lieferte. Claus hat, wie es scheint, diese Thatsache nicht genügend berücksichtigt, da Verbindungen von der oben angegebenen Constitution mit Wasserdampf behandelt nach bekannter Analogie nicht den Fumarsäureäther, sondern im erstern Falle, je nach der Dauer der Einwirkung, Bromhydroxybernsteinsäure- und Weinsäureäther, und im zweiten Fall den letzten Aether liefern sollten.

Diesen Versuch von Claus haben wir wiederholen wollen, konnten aber, mit reinem, wasserfreiem Bromäthyl arbeitend, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch im zugeschmolzenen Rohr bei 60°, eine Entbromung feststellen. Setzt man aber der Mischung einen Tropfen Wasser hinzu, so geräth selbst bei gewöhnlicher Temperatur die Flüssigkeit in heftiges Sieden, unter Bildung von Zinkbromid. Die Analyse des sorgfältig im Vacuum vom Lösungsmittel befreiten Produktes entspricht gerade einem Molekül Zinkbromid für ein Molekül Fumarsäureäther. Man braucht übrigens das zinkhaltige Reactionsprodukt nur mit kaltem Wasser gut durchzuschütteln, um es ganz von dem Zinkbromid zu befreien, und der zurückbleibende Fumarsäureäther ist ganz rein. Da wir noch constatirt haben, dass Fumarsäureäther das Zinkbromid auflösen kann, um nur ein Oel von den gleichen Eigenschaften zu bilden, wie es bei der Claus'schen Darstellungsweise entsteht, so kann wohl kein Zweifel darüber sein, dass das Claus'sche Produkt eine Lösung von Zinkbromid in Fumarsäureäther gewesen ist.

Wendet man Aether anstatt Bromäthyl als Lösungsmittel an, so macht man dieselben Erfahrungen, wie sie bei dem Dibrompropionsäureäther schon beschrieben worden sind. Mit absolutem Aether findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt, wenn man die Lösung von feuchter Luft abhält; lässt man aber den mit einem aufrechten Kühler ver-

bundenen Kolben an der Luft stehen, so absorbirt der Aether allmählich etwas Wasser, und die Einwirkung geht nun langsam vor sich; durch Zusatz von Wasser findet aber sogleich eine energische Reaction statt. Es bildet sich bei dieser Reaction der Fumarsäureäther in fast quantitativer Menge. Um zu erfahren, ob eine kleine Menge Maleïnsäureäther gleichzeitig dabei entstehe, haben wir das Produkt mit Barytwasser verseift, es gelang uns aber nicht, die Gegenwart von Maleïnsäure nachzuweisen. Wir heben hervor, dass bei diesem Versuch die Temperatur des reagirenden Gemisches nicht über 25° gestiegen ist, und dass die ätherische Lösung absolut neutral war.

Von grossem Interesse war es, die Halogenentziehung bei dem Allodibrombernsteinsäureäther auszuführen, wobei nach der van t'Hoff-Wislicenus'schen Hypothese der Maleïnsäureäther entstehen sollte.

Wir haben den Allodibrombernsteinsäureäther nach den Angaben von Pictet[1]) durch Addition von Brom zu Maleïnsäureanhydrid bei 100°, Darstellung der Säure und daraus den Aether bereitet, und um jede Erwärmung bei der Darstellung des Aethers zu vermeiden, haben wir das Allodibrombernsteinsäureanhydrid auch dargestellt, indem wir äquivalente Mengen Brom und Maleïnsäureanhydrid in Chloroform gelöst den Sonnenstrahlen aussetzten, wobei nach kurzer Zeit alles Brom verschwunden war. Die Allodibrombernsteinsäure reinigt man am besten durch Umkrystallisiren aus Essigäther, um sie sogleich auf den Schmelzp. 160° zu bringen. Der Allodibrombernsteinsäureäthyläther wurde in der doppelten Menge feuchten Aethers gelöst, mit Zinkspähnen versetzt und durch äussere Kühlung die Reaction möglichst gemässigt. Das Produkt wurde mit Wasser ausgezogen, der Aether von dem Rückstand abgedunstet, und das zurückbleibende Produkt direct mit Barytwasser verseift. Wir gewannen aus dem entstandenen Barytsalz die Fumarsäure in fast quantitativer Menge. In der mit Aether ausgeschüttelten Mutterlauge von der Fumarsäure konnten wir keine Maleïnsäure nachweisen. Dieser Versuch wurde wiederholt mit demselben Resultat, und wir heben hier

[1]) Ber. 1880, 1670.

noch besonders hervor, dass die Reaction eine mässige ist, die Flüssigkeit niemals die Temperatur von 25° überstiegen hat, und dass von Anfang bis ans Ende der Reaction die Lösung absolut neutral gefunden wurde.

Einwirkung von Zink auf Citra- und Itadibrombrenzweinsäureäther.

Man erhält diesen Aether am leichtesten durch Addition von Brom zu Citraconsäureäthyläther in ätherischer Lösung, eine Reaction, die bei Tageslicht leicht vor sich geht. Der Aether lässt sich ganz ohne Zersetzung und ohne Umlagerung im Vacuum destilliren, und geht unter 22 Mm. Druck (Oelbad 180°) bei 164° über. Eine Brombestimmung ergab 46,20% Brom statt 46,08%.

Nach der van t'Hoff-Wislicenus'schen Hypothese sollte durch Halogenentziehung der Citraconsäureäther entstehen, umsomehr, da man weiss, dass dieser Aether sogar durch Salzsäure nicht in Mesaconsäureäther übergeht. Wir haben unsere Versuche mit dem Aether ganz genau so, wie es oben bei den Versuchen mit dem Allodibrombernsteinsäureäther beschrieben worden ist, ausgeführt, und namentlich wurde darauf geachtet, dass die Temperatur nicht über 25° stieg; auch hier wurde bemerkt, dass die Lösung ganz neutral blieb. Durch Verseifung mit Barythydrat und weitere Behandlung erhielten wir stets die Mesaconsäure in sehr guter Ausbeute, und konnten selbst nicht Spuren von Citraconsäure in dem Verseifungsprodukte nachweisen.

Versetzt man Itaconsäureäthyläther in Chloroform gelöst nach und nach mit der berechneten Menge Brom, so findet sofort die Addition statt [1]) und der erhaltene Itadibrombrenzweinsäureäther wurde durch Destillation im Vacuum gereinigt. Er bildet ein farbloses Oel, welches unzersetzt bei 158° (19 Mm. Druck, Oelbad 170°) siedet. Die Analyse ergab 46,15% Brom.

In feuchter ätherischer Lösung mit Zinkspähnen behandelt, verläuft die Reduction leicht, und das Reactionsprodukt, mit

[1]) Da eins der ungesättigten Kohlenstoffatome im Itaconsäureäther relativ positiver ist als die des Citraconsäureäthers, so sollte man erwarten, dass es leichter Brom addiren würde, und dies ist in der That der Fall.

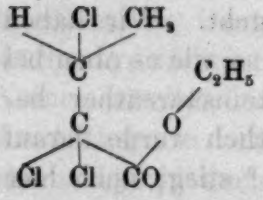
Barytwasser verseift, liefert allein die Itaconsäure, selbst Spuren von Mesaconsäure konnten nicht darin nachgewiesen werden.

Einwirkung von Zink auf $\alpha_2\beta$-Trichlorbuttersäureäthyläther.

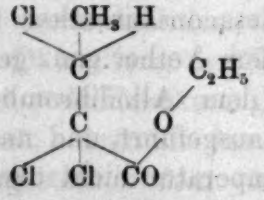
Die Chlorentziehung mittelst Zinks aus diesem Aether besitzt ebenfalls in Betreff der Wislicenus'schen Hypothese einiges Interesse. Der eine von uns hat früher darauf hingewiesen, dass nach der Wislicenus'schen Hypothese nicht die α-, sondern die $\alpha\lambda$-α-Chlorcrotonsäure entstehen sollte. Wislicenus hat dies nicht zugegeben.[1]) Auf die weitere Discussion dieser Frage wird hier nur hingewiesen[2]), aber von den möglichen Configurationen des $\alpha_2\beta$-Trichlorbuttersäureäthers wird wohl Wislicenus der Zweifel vorschweben, welche die bevorzugte Configuration sei, wie dies bei der freien Säure[3]) ist.

Die möglichen Configurationen dieses Aethers sind:

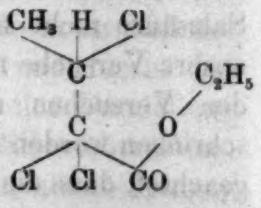
1.



2.

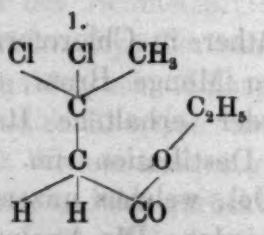


3.

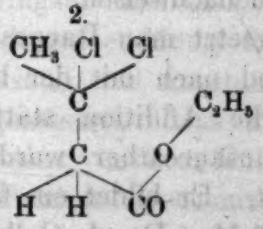


Aus 3 sollte sich kein Chlorcrotonsäureäther bilden, und wir wissen nun, dass Wislicenus bei den zwei an den Reactionen theilnehmenden möglichen Configurationen des β_2-Dichlorbuttersäureäthers:

1.



2.



gerade 2 als die bevorzugte ansieht „wegen der grossen Affinität und der räumlichen Annäherung des Aethyls an die mit dem β-Kohlenstoffatome verbundenen Atome.“[4]) Da man nun nach

[1]) Ann. Chem. 248, 345.
[2]) Dies. Journ. [2] 40, 30.
[3]) Ann. Chem. 248, 346.
[4]) Das. S. 348.

Wislicenus' eignen Angaben weiss, welche Verwandtschaft Halogen zu dem „stark positiven Methyl" hat, und ferner welche Wichtigkeit der räumlichen Annäherung des Aethyls zukommt, darf man wohl nicht daran zweifeln, dass Configuration 1 des Trichlorbuttersäureäthers, worin Wasserstoff und Chlor „plansymmetrisch" sind, und „das stark positive Methyl" räumlich dem Aethyl sehr nahe ist, weniger bevorzugt ist als 2, worin Methyl und Chlor „plansymmetrisch" sind und nur Wasserstoff in der Nähe von Aethyl ist. Man sollte daher nach der Wislicenus'schen Annahme bei der Reduction von $\alpha_2\beta$-Trichlorbuttersäureäther die Halogenabspaltung aus Configuration 2 erwarten, wobei der Aether der bei 62° schmelzenden Alloalphachlorkrotonsäure, wenigstens zum grösseren Theil, entstehen solle.

Der von uns benutzte Trichlorbuttersäureäther wurde nach der Angabe von Sarnow dargestellt, und siedete ganz ohne Zersetzung bei 101,5° unter 17 Mm. Druck (Oelbad 140°). Die Halogenentziehung wurde ganz wie in dem oben beschriebenen Falle mit Zink in feuchter ätherischer Lösung ausgeführt, und verlief bei äusserer Abkühlung sehr ruhig. Durch Verarbeitung des Reductionsproduktes erhielten wir fast die quantitative Menge von dem bei 172°—173° siedenden α-Chlorcrotonsäureäther, und beim Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali entstand sofort das charakteristische Kalisalz von α-Chlorcrotonsäure, welches dann auch in voller Ausbeute in die bei 99° schmelzende Säure übergeführt wurde. Wir haben in dem alkoholischen Filtrat von diesem Salz nicht eine Spur der Alloalphachlorcrotonsäure nachweisen können.

Wie soll man die Entstehung von Fumarsäureäther aus Allodibrombernsteinsäureäther, von Mesaconsäureäther aus Citradibrombrenzweinsäureäther erklären? Der Einfluss der Wärme, oder die Bildung von Bromwasserstoff, Hülfsmittel, welche Wislicenus so häufig zur Erklärung von Thatsachen benutzt hat, die nicht mit seiner Hypothese übereinstimmen, können bei diesen Reactionen nicht in Frage kommen, da die Temperatur nicht über 25° gestiegen ist, die Bildung von Bromwasserstoff nicht nachweisbar und die Reactionen glatt, sogar fast quantitativ, vor sich gehen.

Dass aber durch eine Reihe neuer und Aufgeben alter Annahmen auch für die vorliegenden Reactionen eine sogenannte

Erklärung gefunden werden kann, sind wir wohl bewusst, aber sie sind derart, dass sie uns fast mit der van t'Hoff-Wislicenus'schen Hypothese unvereinbar scheinen. Den Schluss kann man jedenfalls aus dieser Untersuchung ziehen, dass man bei chemischen Untersuchungen auf dem Gebiet der „geometrischen Chemie" kein zu grosses Vertrauen auf die Folgerungen jener Hypothese setzen darf.[1])

Im Mai 1891.

---

[1]) Wir hatten beabsichtigt, diese Versuche im Zusammenhang mit andern erst später zu veröffentlichen, aber vor zwei Tagen haben wir das letzte Heft der Berichte erhalten und fanden, dass Liebermann (S. 1109) ähnliche Versuche mit den Aethern der Zimmt- und Allozimmtsäure mit fast gleichem Resultat angestellt hat, und die oben beschriebenen Versuche in Aussicht stellt. Man darf nun wohl die Regel aufstellen, dass durch Halogenentziehung von alloisomeren Dihalogensäureäthern stets zum allergrössten Theil der Aether der am schwersten schmelzbaren ungesättigten Säure entsteht.

Kleine Mittheilungen aus dem Laboratorium

von

E. von Meyer.

6. Zur Kenntniss des Hexamethylenamins;

von

L. Hartung.

Ueber einige Versuche, welche, auf Veranlassung des Hrn. Prof. von Meyer angestellt, zur Aufklärung der Constitution des Hexamethylenamins dienen sollten, ist hier kurz zu berichten. Nach Erweiterung dieser und Abschluss anderer Versuche hoffe ich bald ausführliche Mittheilungen machen zu können.

Durch Kochen mit Salzsäure zerfällt das Hexamethylenamin nicht, wie man bisher annahm, glatt in Ammoniak und Formaldehyd, sondern es entsteht daneben in merklicher Menge Methylamin. Das chlorwasserstoffsaure Salz desselben wurde mittelst absoluten Alkohols von Chlorammonium und Paraformaldehyd sorgfältig getrennt und in Verbindung mit Platinchlorid nachgewiesen.

Starke Salpetersäure wirkt auf eine Lösung des Hexamethylenamins im Eisessig sehr lebhaft ein, und zwar unter Entwicklung von Stickoxydul; die Lösung enthielt auch in diesem Falle Ammoniak und Methylamin.

Salpetrige Säure, in die Eisessiglösung des Hexamethylenamins geleitet, bewirkt unter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd Ausscheidung eines weissen, amorphen Körpers, dessen einheitliche Natur zweifelhaft ist. Mit Kalilauge behandelt, zerlegt sich derselbe unter Ausgabe von Ammoniak und Methylamin. Für die Beurtheilung der Constitution des Hexamethylenamins ist die regelmässige Bildung von Methylamin wichtig.

Schweflige Säure, in die heisse absolut-alkoholische Lösung des Hexamethylamins geleitet, scheidet eine weisse Verbindung von der Zusammensetzung: $C_5H_{11}N_3SO_3$ ab, welche

Formel wahrscheinlich zu verdoppeln ist. Ueber die Constitution dieser durch Zusammensetzung und Eigenschaften merkwürdigen Verbindung lässt sich noch Nichts Bestimmtes sagen. Beim Titriren ihrer wässrigen Lösung mit $^1/_{10}$ Jodlösung wird nur die Hälfte ihres Schwefelgehaltes angezeigt. — Da bei obiger Reaction der Alkohol wahrscheinlich betheiligt ist, wurde die Einwirkung von SO_2 auf in Benzol gelöstes Amin versucht: die entstehende Verbindung ist durch Vereinigung gleicher Moleküle der Agentien gebildet: $C_6H_{12}N_4.SO_2$; sie verliert bei 60°—70° die Hälfte der SO_2.

Monochloressigäther wirkt bei etwa 100° lebhaft auf Hexamethylen ein: aus 2 Mol. des letzteren und 1 Mol. des Aethers entsteht unter Austritt von Alkohol eine Verbindung: $C_{14}H_{25}ClN_8O$, deren Zusammensetzung noch durch Analyse ihres Platinchlorid-Doppelsalzes:

$$C_{14}H_{25}ClN_8O.HCl.PtCl_4$$

bestätigt wurde. — Lässt man die Wechselwirkung von Chloressigäther und Hexamethylenamin in heisser alkoholischer Lösung sich vollziehen, so scheidet sich salzsaures Hexamethylenamin ab; aus dem Filtrate wird durch Zusatz von Aether ein Salz gefällt, welches die Zusammensetzung des im obigen Chloroplatinat enthaltenen hat: $C_{14}H_{25}ClN_8O.HCl$.

Weitere Versuche, z. B. über die Einwirkung von Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureäther, Säureanhydriden, Anilin etc. auf das Hexamethylenamin sind in Angriff genommen.

Leipzig, Anfang Mai 1891.

Ueber Acetonkali und Acetonnatron;

von

W. Vaubel.

Die Zersetzung des Acetons durch Kalihydrat und Kalium wurde zuerst von Löwig und Weidmann[1]) untersucht. In ihrem Berichte über diese Untersuchung findet sich nichts in Betreff einer Verbindung, welche sich durch Anlagerung von Aceton an Aetzkali oder Aetznatron gebildet hätte. Es sei mir deshalb gestattet, eine kurze Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften des Acetonkalis zu geben.

Erhitzt man Aceton mit festem Aetzkali in einem Reagensröhrchen, so scheidet sich nach etwa fünf Minuten an der Oberfläche der Flüssigkeit ein krystallinischer Körper aus, dessen Menge weiterhin zunimmt. Dieser Körper muss, um eine bald folgende Zersetzung zu verhüten, möglichst schnell aus der Flüssigkeit entfernt werden. Hat man eine genügende Menge des so erhaltenen Acetonkalis angesammelt, so wird das überschüssige Aceton durch Absaugen entfernt, die feste Masse zwischen Filtrirpapier getrocknet, und die letzten Reste von Aceton werden durch Behandeln mit Ligroïn, worin sich der Körper fast gar nicht löst, weggenommen. Nachdem das Acetonkali einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure gestanden hat, wird es zu einem weissen Pulver, welches sehr hygroskopisch ist und anscheinend sehr leicht Aceton verliert (schon beim längeren Stehen im Exsiccator). So ergaben zwei Bestimmungen des Kaliumhydroxyds, von denen die erste etwa eine Woche früher wie die andere ausgeführt wurde, verschiedene Werthe, was nur durch einen Verlust an Aceton in dem letzteren Falle erklärt werden kann. Die Bestimmung des Kaliumhydroxyds geschah durch Ueberführen in Sulfat.

a) Angewandt: 0,7115 Grm. Acetonkali.
Erhalten: 0,5326 Grm. K_2SO_4 = 0,3427 Grm. KHO.

b) Angewandt: 0,8015 Grm. Acetonkali.
Erhalten: 0,6508 Grm. K_2SO_4 = 0,4398 Grm. KHO.

---

[1]) Pogg. Ann. 50, 299.

Die so erhaltenen Werthe stimmen ungefähr auf eine Molekularverbindung von der Formel $KHO+CH_3COCH_3$. Berechnet man nämlich die Procentzahlen, so ergiebt sich Folgendes:

	Berechnet:	Gefunden:	
KHO	49,12	a) 48,15	b) 51,66 %

Zieht man in Betracht, dass das Acetonkali so sehr hygroskopisch ist und so leicht Aceton verliert, so kann man wohl annehmen, dass die oben angegebene Formel die richtige ist, trotzdem die Analyse nicht vollkommen einwandfreie Werthe ergab.

Die Darstellung des Acetonkalis möchte sich wohl besonders als Vorlesungsversuch verwenden lassen, um zuz eigen, mit welcher Leichtigkeit Aceton in der Form von „Krystallaceton“ in eine Verbindung eintritt.

Das Acetonnatron ist ebenfalls dargestellt worden. Eine Untersuchung dieses Körpers ist aber bis jetzt noch nicht ausgeführt worden, da er sich anscheinend noch leichter zersetzt, als die Kaliverbindung.

Giessen, im Mai 1891.